Röntgenographische Untersuchungen an Isopolywolframaten

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wilfried Freiwald
aus Berlin

1977

Röntgenographische Untersuchungen an Isopolywolframaten

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wilfried Freiwald

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hartl

Tag der mündlichen Prüfung: 26. JAN. 1977

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 7
   1.1. Isopolywolframsäuren 7
   1.2. Ziel der Arbeit 17
   1.3. Darstellungsmethoden 20
   1.4. Analysenmethoden 23

2. Ammoniumparawolframat-B 25

3. Bestimmung der Gittergeometrie an Einkristallen des Tributylammonium(5:24)-Wolframats 36
   3.1. Einführung 36
   3.2. Darstellung von Einkristallen des Tributylammonium(5:24)-Wolframats 37
   3.3. Fragen zur möglichen Struktur des Tributylammonium(5:24)-Wolframats 38
   3.4. Bestimmung der Zellparameter 44
   3.4.1. Grundlagen 44
   3.4.2. Praktische Durchführung 46

4. Die Struktur des Tetrabutylammoniumhexawolframats 50
   4.1. Herstellung des Untersuchungsmaterials 50
   4.1.1. Darstellung des Tetrabutylammonium-(1:6)-Wolframats 50

Seite

4.1.2. Herstellung von Einkristallkugeln 52

4.2. Methodik der Röntgenstrukturbestimmung 55

4.2.1. Zur Intensitätsmessung mit Hilfe des AED's 55

4.2.2. Theorie zur Röntgenstrukturanalyse 59

4.3. Praktische Durchführung der Messungen 68

4.3.1. Bestimmung der Zellparameter (AED) 68

4.3.2. Veränderung der Gitterkonstanten 70

4.3.3. Messung der Intensitäten 73

4.4. Bestimmung der Struktur des Tetrabutylammonium(1:6)-Wolframats 76

4.5. Beschreibung der Struktur 101

4.5.1. Allgemeine Beschreibung der Struktur 101

4.5.2. Diskussion von Atomabständen, Bindungslängen und Vergleich mit anderen Strukturen 109

4.5.2.1. Atomabstände, Bindungslängen und Temperaturfaktoren 109

4.5.2.2. Thermische Schwingungen der Anionen als starre Körper 125

4.5.2.3. Diskussion und Vergleich mit anderen Strukturen 131

4.5.3. Kraftkonstanten und Bindungsordnung 151

4.5.4. Die Struktur der Kationen 156

Seite

4.5.5. Wasserstoffatomlagen und Signifikanztest 158

4.5.6. Diffuse Beugungserscheinungen 165

5. Zusammenfassung 167

6. Anhang 171

6.1. Experimentelles 172

6.2. Liste der F_o, F_c-Werte 175

6.3. M——O_b - Diagramme 195

6.4. Bindungslängen und Winkel der Kationen 198

6.5. Anisotrope Temperaturschwingungen der Kohlenstoffatome 200

6.6. Schwingungsfrequenzen der Polywolframate in IR-und Ramanspektren 201

7. Literaturverzeichnis 207

1. Einleitung

1.1. Isopolywolframsäuren

Die Nebengruppenelemente Wolfram und Molybdän bilden in der Oxydationsstufe plus sechs mit Sauerstoff eine ganze Reihe von Isopolyanionen, Ionen, die außer dem namengebenden Element, Sauerstoff und Wasserstoff keine weiteren Elemente enthalten. In alkalischer und neutraler Lösung liegt das Wolframat und Molybdat als monomeres, tetraedrisch aufgebautes WO_4^{2-} bzw. MoO_4^{2-} vor.

Beim Ansäuern entsteht durch Addition und Kondensation ein ganzes System von durch reversible und irreversible Gleichgewichte verbundenen Isopolyanionen. Diese bestehen, entsprechend der Werner'schen Koordinationslehre und nach L. Pauling (1,2,3,4), im wesentlichen aus MO_6-Oktaedern und MO_4-Tetraedern (M = Metall).

Viele dieser Aggregationsprodukte lassen sich in der Lösung nur mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden nachweisen. Man bedient sich dieser Methoden auch bei der Untersuchung des Aggregationsgrades, der die Anzahl der Metallatome im Polyanion angibt.

So wurden beispielsweise für das Wolframsystem folgende physikalisch-chemische Meßmethoden angewandt (5,6,

7,8):

a) Potentiometrische, konduktometrische, thermometrische und refraktometrische Titration unter Variation des Verhältnisses H^+/WO_4^{2-} (9,10,6,5,11)

b) UV-Absorptionsmessungen (5)

c) Molmassebestimmungen mit Hilfe von Diffusions- und Dialysemessungen (12,13,14,5)

d) Molmassebestimmungen mit Hilfe der Salzkryoskopie (11,13,15)

e) Papierchromatographische Untersuchungen mit (16) und ohne (15) radioaktivem ^{185}W

f) Messung des polarographischen Halbwellenpotentials (11)

g) Molmassebestimmung mit der Ultrazentrifuge (17,20,21)

Bei festen Salzen führt man zur Bestimmung von Struktur- oder Kristallwasser isobaren oder isothermen Abbau und Kernresonanzmessungen durch (22,8).

Ganz allgemein kann man die angeführten Isopolyionen zur umfassenderen Klasse der Heteropolyanionen zählen, bei denen Aggregationsprodukte der Ionen des Vanadins, Molybdäns und Wolframs noch Atome weiterer Elemente enthalten, während von den anderen Elementen der V. und VI. Nebengruppe, dem Niob, Tantal und Chrom im wesentlichen Isopolyaninen bekannt sind.

Am besten aufgeklärt ist das System der Aggregationsvorgänge des Chromats (23), deren Endprodukt nicht die freie Säure H_2CrO_4, sondern das wasserfreie Kondensat $(CrO_3)_n$ ist (24). Beim stärkeren Ansäuern einer Wolframatlösung, $H^+/WO_4^{2-} \geq$ Azidifikation 2* entsteht hingegen ein Oxidhydrat.

$$n\ WO_4^{2-} + 2n\ H^+ \rightleftharpoons (WO_3 \cdot H_2O)_n \qquad (a)$$

Auf dem Wege zu diesem aus WO_6-Oktaedern aufgebauten Endprodukt (25) und bei niedrigeren Azidifikationsstufen treten eine ganze Anzahl von durch Additions- und

---

* Es ist zweckmäßig, die Wasserstoffionenzugabe nicht durch den pH-Wert, sondern durch die Azidifikation x (gleich Ansäuerungsgrad P) anzugeben. Man versteht darunter das Molverhältnis von e i n gesetzten H^+-Ionen zu eingesetzten WO_4^{2-}-Ionen in einer Lösung.

Der Z^+-Wert ist das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten für H^+ und WO_4^{2-} in der Brutto-Bildungsgleichung für ein definiertes Produkt.

Das Verhältnis u m gesetzte Grammionen H^+ pro eingesetzte Grammionen WO_4^{2-} wird Säuregrad Z genannt. Er ist der Mittelwert der gewogenen Z^+-Werte.

Die Bezeichnungen entsprechen der Schule Sillén sowie Schwarzenbach (27) und Tytko (34).

Kondensationsreaktionen entstandener Zwischenstufen auf.

Als erster Schritt einer solchen Aggregation wird von Schwarzenbach et al. (26,27) und Glemser (28,29) die Anlagerung eines WO_4^{2-}-Ions an ein ein- oder zweifach (26,27,29) protoniertes anderes WO_4^{2-}-Ion vorgeschlagen (s. a. Kap. 2.). Das zweite Wolframatom verändert dabei seine Koordinationszahl von vier auf sechs und erhält damit eine oktaedrische Sauerstoffsphäre. Die Protonierungsreaktionen am Wolframation wurden, da es sich um sehr schnell ablaufende Vorgänge handelt, mit Hilfe von Strömungsmethoden und Relaxationsmessungen mit der Temperatursprungmethode erforscht (26,27,30,31,32,33).

Im einzelnen ist im Ansäuerungsschema einer wäßrigen Natrium-, Kalium- oder Ammoniumwolframatlösung bei der Azidifikation x = 1,167 ($7H^+/6WO_4^{2-}$) ein hexameres Ion, das Parawolframation-A bekannt (14,13,35,11),

$$7H^+ + 6WO_4^{2-} \rightleftharpoons [HW_6O_{21}]^{5-} + 3H_2O \; ^* \qquad (b)$$

---

*Gleichungen dieser Art sind formal aufzufassen, da nicht nur der direkte Aufbau (über Zwischenstufen), sondern auch die Entstehung aus Zerfallprodukten von zuvor gebildeten Polyanionen denkbar ist.

das sich langsam über das hexamere Parawolframation-B (5,8,36) in das dodekamere Parawolframation-Z $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ (Z^+ ebenfalls gleich = 1,167) umwandelt.

$$14H^+ + 12WO_4^{2-} \rightleftharpoons [H_2W_{12}O_{42}]^{10-} + 6H_2O \qquad (c)$$

Die ersten Untersuchungen über die Parawolframate wurden schon 1847 von Laurent (37) durchgeführt, der auch den Namen vorschlug. Sie waren in der Zwischenzeit bis in die Gegenwart oft Gegenstand analytischer Untersuchungen (38 - 54), wobei es sich jedoch immer um das Parawolframat-Z gehandelt haben wird.

Parawolframate-Z fallen bei Kristallationsversuchen als einzige Produkte aus. In einer noch langsameren Reaktion bildet sich aus dem Gleichgewichtsgemisch teilweise Monowolframat und "echtes" Metawolframat (55,56,8,57), den beiden wahrscheinlich einzigen thermodynamisch stabilen Wolframaten.

$$9[H_2W_{12}O_{42}]^{10-} \rightleftharpoons 24WO_4^{2-} + 7[H_2W_{12}O_{40}]^{6-} + 2H_2O \qquad (d)$$

Das Parawolframation-Z steht mit dem Parawolframation-B im Gleichgewicht.* Vor Bildung des sechsfach aggregierten Parawolframation-A wird noch das Vorhandensein eines tetrameren Teilchens angegeben (26,

---

* b. w.

27,58).

Bei stärkerem Ansäuern bis zur Azidifikation Z = 1,5 - 1,6 (pH = 1-3) entsteht das Dekawolframation (Z^+ = 1,6) $\left[W_{10}O_{32}\right]^{4-}$ (59,60,61,62,63,64).

$$16H^+ + 10WO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[W_{10}O_{32}\right]^{4-} + 8H_2O \qquad (e)$$

Dieses Ion wurde früher auch als Metawolframation-A (5, 7,56) oder als Polywolframation-Y (7) bezeichnet. Das Dekawolframation wandelt sich über die Stufe des Pseudometawolframats (ψ-Metawolframat) (5,11,20) sehr langsam in das "echte" Metawolframation $\left[H_2W_{12}O_{40}\right]^{6-}$ (Z+ = 1,5) (7,8) um, das auch das Ergebnis aller Kristallisationsversuche dieses Säuregrades ist (Abb. 1).

$$18H^+ + 12WO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[H_2W_{12}O_{40}\right]^{6-} + 8H_2O \qquad (f)$$

Zu S. 11

* Die Bezeichnungen entsprechen einem Nomenklaturvorschlag von Kepert (6). Das Parawolframation-A wurde früher auch als Parawolframation-A_1 bezeichnet und zwischen ihm und dem Parawolframation-B noch ein weiteres Ion, das Parawolframation-A_2 angegeben (10,15). Von einigen Autoren wird das oben beschriebene Parawolframation-Z Parawolframation-B genannt (11,20).

Das Pseudometawolframat ist, so wie es bisher in der Literatur behandelt wurde, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Substanzen (8). Neuerdings wird unter den Fällungsbedingungen des "Pseudometawolframats" eine neue, definierte Verbindung, das Tetraphenylphosphoniumundekawolframat (Z^+ = 1,64), $\left[(C_6H_5)_4P\right]_4\left[H_8W_{11}O_{39}\right]$ mit dem "Base-Säure-Verhältnis" 2:11 beschrieben (65). Dieses Salz wird nach Verfahren 5 (Kap. 1.3.) synthetisiert (s. a. Legende zu Abb. 1).

$$18H^+ + 11WO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[H_8W_{11}O_{39}\right]^{4-} + 5H_2O \qquad (g)$$

Strukturaufklärungen der angeführten Verbindungen gibt es bis jetzt nur von Parawolframaten-Z (70,71,72,73, 74,75,76,77,78) und einem Dekawolframat (62,63,64). Strukturdaten für das "echte" Metawolframation $\left[H_2W_{12}O_{40}\right]^{6-}$ kann man dem $\left[PW_{12}O_{40}\right]^{3-}$ (79,80,81,82,83,84, 85,86) entnehmen, das als isomorph mit $\left[H_2W_{12}O_{40}\right]^{6-}$ befunden wurde. Ebenso stimmen die UV-Lösungsspektren des Metawolframat-, des Dodekawolframatophosphat- und des Wolframatosilikations überein. Für das Dodekawolframatosilikation wurden in wäßriger Lösung Strukturdaten bestimmt (90,69). Der tetraedrische, zentrale Hohlraum des "echten" Metawolframations enthält wahrscheinlich (ähnlich wie beim Parawolframation-Z) anstatt der Heteroatome (M_h) der Ionen $\left[M_h^xW_{12}O_{40}\right]^{(8-x)-}$ zwei Wasserstoffatome, wofür Kernresonanzmessungen (87,

Reaktion H^+/WO_4^{2-} —— Abhängigkeit von Azidifikation und Zeit —— Gleichgewichtsschema im wäßrigen Medium

Literatur (2,3,42,43,31,44)

AZIDIFIKATION

	0	7 / 6	18 / 12	16 / 10	
		1.167	1.5	1.6	
pH	> 8	(6 - 7)	(4)	((4)	((2)
"Base : Säure" [1]		5 : 12	3 : 12	2 : 10	
$M_2^I O : WO_3$	1 : 1	1 : 2.4	1 : 4	1 : 5	0 : 1

ZEITREAKTION

Monowolframat
WO_4^{2-}

Parawolframat-A
$[HW_6O_{21}]^{5-}$ oder
$[HW_6O_{20}(OH)_2]^{5-}$

l

Parawolframat-B
$[HW_6O_{21}]^{5-}$ oder
$[HW_6O_{20}(OH)_2]^{5-}$

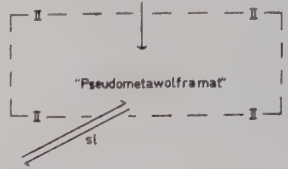
sl

Parawolframat-Z
$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$

ssl

Dekawolframat
$W_{10}O_{32}^{4-}$

Wolframoxidhydrat
$(WO_3 \cdot x H_2O)_n$



"echtes" Metawolframat
$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$

sch = schnell
l = langsam
sl = sehr langsam

⟵ Monowolframat u "echtes" Metawolframat ⟶

Abb. 1

Legende zu Abb. 1

I. Dieses Feld enthält kurzlebige und thermodynamisch sehr instabile Zwischenprodukte, z. B. ein tetrameres Teilchen mit $Z^+ = 1,25$.

II. Dieses Feld enthält neben dem "Pseudometawolframat" noch andere Spezies, die bisher, z. B. mit Hilfe der Ramanspektroskopie, nicht nachgewiesen werden konnten, inzwischen jedoch (neben der direkten Darstellung) durch organische Kationen auch aus wäßriger Lösung gewonnen werden. So lassen sich z. B. in einem weiten pH-Bereich mit Tetraphenylphosphonium als Kation Wolframate mit dem "Base-Säure-Verhältnis"* 5:24 und 1:6 ausfällen (65).

Die Frage, ob die beiden Anionen schon in merklichen Mengen im Gleichgewicht vorhanden sind, wie z. B. das Dekawolframat in rezenten**(x = 1,6)-Lösungen, oder erst auf Grund der Schwerlöslich-

---

*"Base-Säure-Verhältnis": Es hat sich zur Charakterisierung, besonders von Verbindungen mit noch nicht bekannter Struktur, als geeignet erwiesen, ihr Verhältnis von (unter Umständen hypothetischem) Baseoxid zu Wolframoxid anzugeben = $M^I_2O:WO_3$.

**Unter einer rezenten Lösung versteht man eine wäßrige, frisch angesäuerte Metallatlösung.

keit der betreffenden Salze in der Lösung nachgebildet werden, ist wohl noch offen. Im Gegensatz zum Dekawolframat fallen (5:24)- und (1:6)-Wolframate erst nach längerer Zeit aus (65,66,36,69).

---

88) und D_2O-Austauschreaktionen (88) sprechen. Unterstützt werden diese Ergebnisse auch durch die Feststellung, daß bei der isobaren, thermischen Entwässerung nur ein H_2O-Molekül bis zum Schluß festgehalten wird (89). Sasaki et al. (91) kündigten die Veröffentlichung einer Röntgenstrukturanalyse des $\left[H_2W_{12}O_{40}\right]^{6-}$ an.

Das kristalline Natriumdekawolframat konnte, wie schon oben erwähnt, nicht durch Auskristallisierenlassen aus wäßriger Lösung (Abb. 1) gewonnen werden. Durch großen Überschuß von KCL kann man allerdings unter bestimmten Bedingungen ein mikrokristallines Kaliumdekawolframat ausfällen (60). Die Aufklärung dieses Gleichgewichtspartners ist ein Beispiel für den Weg, der heute in der Polyanionenforschung beschritten wird.

Das Ziel ist, Aussagen zu machen über die Reaktionsmechanismen im Polyanionensystem. Dies wird jedoch erst gelingen, wenn die Struktur der meisten Zwischenprodukte, von deren Existenz wir teilweise durch die angeführ-

ten physikalisch-chemischen Meßmethoden wissen, bekannt ist. Dazu benötigen wir kristalline Substanzen, die jedoch aus wäßriger Lösung, wie schon erwähnt, nur vom Parawolframat-Z und dem "echten" Metawolframat zu erhalten sind.

Inzwischen sind eine ganze Reihe neuer präparativer Methoden gefunden worden, um kristalline Polymetallate zu erzeugen. Um zu erkennen, ob es sich bei dem hergestellten Polyanion um einen Gleichgewichtspartner aus dem Ansäuerungsschema handelt, zieht man heute schwingungsspektroskopische Untersuchungen (besonders Ramanspektren), zum einen der Lösungen und zum aneren der Feststoffe, zu Rate. Es ist auch zu beachten, daß beim Auskristallisieren aus Lösungen gelöste und ausgeschiedene Teilchen unterschiedlich sein können. Auch hier dient als Entscheidungshilfe der Vergleich der Feststoffspektren mit denen der Lösungen. Früher war der Identitätsvergleich von kristallisierten Komplexen mit in Lösung befindlichen oft nur durch schwache Argumente, wie z. B. Farbgleichheit, gestützt worden (94).

1.2. Ziel der Arbeit

Um weitere Einblicke in die strukturellen Zusammenhänge in Polyanionensystemen und um Hinweise auf Reaktionsmechanismen zu erhalten, sollten Versuche ge-

macht werden, weitere kristallisierte Salze von Polyanionen zu gewinnen und deren röntgenographische Daten zu bestimmen. Außerdem sollten, besonders im Hinblick auf spektroskopische Untersuchungen (siehe auch oben Problem der kristallisierten und gelösten Salze von Polyanionen), mit Hilfe von dreidimensionalen Diffraktometerdaten die genauen Sauerstofflagen des von G. Henning und A. Hüllen (95,96) röntgenographisch untersuchten Tetrabutylammoniumhexawolframats gefunden werden. G. Henning und A. Hüllen hatten auf Grund von zweidimensionalen Röntgenfilmdaten die ungefähren Sauerstofflagen bestimmen können. Es ließen sich jedoch nur die Metallsauerstoffabstände eines einzigen Sauerstoffatoms, das sich im Zentrum eines Oktaeders aus sechs Wolframatomen befindet, errechnen. Wenn möglich sollte nun auch die vollständige Aufklärung der Struktur, d. h. zusätzlich auch die der Kationen des $\left[N(C_4H_9)_4\right]_2\left[W_6O_{19}\right]$ erfolgen.

Für die von H. Bierbüße (97,98) angefertigte Normalkoordinatenanalyse des $\left[W_6O_{19}\right]^{2-}$-Polyions können genauere Sauerstoffkoordinaten und damit Bindungslängen Verbesserungsmöglichkeiten für die Kraftkonstanten bedeuten. Dies wird ein Vorteil sein bei der Zuordnung von Metallsauerstoffschwingungen im Hinblick auf die noch zu erforschenden sogenannten gemischten Isopoly-

anionen des Typs $\left[M^{V}{}_{x}M^{VI}{}_{6-x}O_{19}\right]^{(2+x)-}$ mit M_6O_{19}-Struktur. Die zur erwähnten Normalkoordinatenanalyse benötigten Strukturdaten wurden nämlich von den Polyanionen $\left[TeMo_6O_{24}\right]^{6-}$ (99) und $\left[H_6CrMo_6O_{24}\right]^{3-}$ (100) übernommen. Diese Anionen enthalten auch endständige und verbrückende Metallsauerstoffbindungen. In Ermangelung der eingentlichen Daten wurden die dort angegebenen für das $\left[Mo_6O_{19}\right]^{2-}$ und das $\left[W_6O_{19}\right]^{2-}$ als Berechnungsgrundlage verwendet.

Das M_6O_{19}-Anion ist von besonderem Interesse. Während sonst jedes Metall seine eigenen spezifischen Polyanionen hat, haben Niob (102), Tantal (103), Molybdän (105), Wolfram (96) und Vanadin (in "gemischten Isopolyanionen" und Isopolyanionen, die Vanadin in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen enthalten) (91,92) Anionen des M_6O_{19}-Typs. Diese Anionen (s. Abb. 21 und Abb. 22) bieten deshalb die Möglichkeit von Vergleichen.

Weiterhin lassen sich mit genauen Daten exaktere Aussagen über die Verzerrungen der Metallsauerstoffoktaeder machen, die das wesentliche Bauelement der Polyanionen darstellen. Bei der Lösung der Atomlagen der Kationen ließen sich wiederum Aussagen über eventuelle Einwirkungen auf die Bindungen in den Anionen machen.

1.3. Darstellungsmethoden

Da aus den angesäuerten Alkali- und Ammoniumwolframatlösungen nur das Parawolframat-Z und das "echte" Metawolframat kristallisiert werden können, mußten andere Wege gefunden werden, um Zwischenprodukte oder zusätzliche Polyanionen zu erhalten (Ausnahme: Durch K^+-Ionenüberschuß kann Deka- (93) und "Pseudometawolframat" (11,7,93) ausgefällt werden). Seit 1960 wurde eine ganze Reihe von Darstellungverfahren entwickelt, die auch für andere Polymetallatsysteme anwendbar sind (36). Folgende präparative Methoden haben sich als geeignet erwiesen:

1. Als erste nützliche Ausgangsprodukte wurden von J. Fuchs die Metallsäureester erkannt(106). Man verseift z. B. Wolfram(VI)-säuretetraäthylester in Gegenwart einer Base durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels, das etwas Wasser als Reagenz enthält (107,108, 109,110). Die vollständige Hydrolyse (ohne die Anwesenheit einer Base) würde zum Metalloxidhydrat führen.

Bei der Kondensation werden Zwischenstufen durchlaufen, ähnlich wie beim Ansäuern einer Metallatlösung. Durch die Anwesenheit einer Base kann jedoch das Ausfallen eines bestimmten polysauren Salzes erfolgen.

Man läßt den Ester im Überschuß, um wasserfreie Sub-

stanzen zu erhalten. Dies hat zwei Vorteile: Zum einen erhält man eindeutigere Spektren mit schmaleren, schärferen Banden als von in wäßrigem Medium gefällten kristallwasserhaltigen Substanzen, zum anderen lassen sich beim Analysieren Aussagen über die im Polyion gebundenen Sauerstoffatome machen. Bei auf diesem Wege erprobten Synthesen kann man das Wasser in etwa stöchiometrischen Mengen zusetzen. Derartige Reaktionen können sogar zur Bestimmung von Wasser in organischen Lösungsmitteln dienen, z. B. die Verseifung von Orthovanadinsäure-tertiär-buthylester in Gegenwart von Ammoniak (111,112,106).

Außerdem lassen sich auf Grund dieses und der nächsten drei Verfahren durch die Abwesenheit von Wasser als Solvens auch hydrolyseempfindliche Substanzen gewinnen. (Allerdings können die entstehenden Salze manchmal anstelle von Kristallwasser organische Lösungsmittel enthalten).

2. Polysaure Salze lassen sich auch direkt durch Auflösen von Metalloxiden oder -oxidhydraten in flüssigen oder gelösten organischen Basen erhalten. Die Kristallisation läßt sich dann durch Einengen oder durch Zugabe unpolarer Lösungsmittel erreichen. Die aus organischen Lösungsmitteln erhaltenen Kristalle sind in der Regel besser auskristallisiert und damit eher für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet. Auch

gelingt die Reindarstellung polysaurer Salze aus organischen Lösungsmitteln leichter, weil Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Polyanionen unterdrückt werden. Die Zusammensetzung der entstandenen polysauren Salze hängt von den Konzentrationsverhältnissen und von der Art der Lösungsmittel ab.

3. Durch Umsetzung anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln lassen sich, bei ebenfalls in organischen Solventien gelösten polysauren Salzen, die Kationen vertauschen und so z. B. polysaure Kaliumsalze, die aus wäßriger Lösung nicht erhältlich sind,herstellen.

4. Die Umsetzung von gelösten polysauren Salzen mit Metallsäureestern in Gegenwart von Spuren Wasser kann zum Aufbau höher aggregierter Polyanionen führen.

5. Die Schwerlöslichkeit polysaurer Salze mit organischem Kation in Wasser läßt sich ausnützen, indem man wäßrige, angesäuerte Metallatlösungen mit organischen Basen oder Lösungen ihrer Salze fällt. Es können bei diesem Verfahren auch Salze von Polysäuren ausgefällt werden, die in Wasser nur eine kurze Lebensdauer haben oder nur in geringen Mengen in Gleichgewichten voliegen. Bei diesem Verfahren entstehen gewöhnlich Gemische, die sich jedoch meist mit Hilfe selektiver Lösungsmittel trennen lassen. Ein Beispiel hierfür ist

die Darstellung des Tributylammoniumdekawolframats (s. Abb. 1), das sich jedoch auch nach Verfahren 1 herstellen läßt (108).

Neben diesen Methoden besteht noch die Möglichkeit der Darstellung aus Schmelzen. Zum Beispiel läßt sich durch die Umsetzung von Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 mit festem KOH und anschließendem Umfällen aus Wasser Kaliumhexaniobat und Kaliumhexatantalat präparieren (113). Hierbei entstehen kristallwasserhaltige Produkte.

1. 4. Analysenmethoden

Wolframbestimmung

Die in Wasser gelöste Substanz wird, falls nötig, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert (Indikator Methylorange). Das Wolfram wird mit einer Quecksilber (I)-Nitratlösung (hergestellt aus: 100 g $Hg_2(NO_3)_2$, 10 ml HNO_3 (d = 1,2) und 0,1 g HgO auf 0,5 l Wasser (114, 115)) als Quecksilberwolframat gefällt. Nach Spitzin unterbleibt die Zugabe von überschüssiger HNO_3 (116). Der Niederschlag wird warm filtriert und mit einer 5%igen Quecksilber(I)-Nitratlösung gewaschen, im Porzellantiegel getrocknet, verascht (Abzug) und bei 850°C geglüht (Simon-Müller-Ofen). Bei Substanzen, die organische Bestandteile z. B. in Form von Tri- oder Tetrabutylammoniumkationen enthalten, erübrigt

sich eine Fällung mit Hg(I)-Nitratlösung. Es genügt das einfache Verglühen zu WO_3.

Ammonium- und Alkylammoniumbestimmung mit Kalignost (117,118)

Die Probe wird in Wasser gelöst und mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure ein pH-Wert von 2 - 2,5 (Indikatorpapier) eingestellt. Während man die 3,4%ige Kalignostlösung (Natriumtetraphenylborat, mit $Al(OH)_3$ reinst geklärt) zutropft, wird die eisgekühlte Analysenlösung gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird mit Hilfe eines Glasfiltertiegels (G 4) filtriert (Waschflüssigkeit: 15 ml 3,4%ige Kalignostlösung und 2,5 ml Eisessig auf 500 ml Lösung). Der Niederschlag wird bei 110°C getrocknet. Alkylammoniumsalze lassen sich nach Sporek und Williams (119) ebenfalls mit Kalignost bestimmen, jedoch wird die Fällung in diesem Fall bei einem pH-Wert von 1 durchgeführt.

N-, C- und H-Bestimmung

Die Ermittlung des Sticksoffgehalts kann auch in einer Mikrokjeldalapparatur erfolgen, die es gestattet, organisch gebundenen Stickstoff als Ammoniak zu bestimmen (120). Kohlenstoff und Wasserstoff werden durch die "Verbrennungsanalyse" in CO_2 und H_2O übergeführt und nach Absorption ausgewogen.

Bestimmungsmethode: Natrium in Natriumwolframverbindungen

Die Bestimmung des Natriums wird nach der Methode von G. Jander und D. Mojert (121) mit Hilfe einer Destillation durchgeführt. Man macht sich zunutze, daß Wolframoxidchloride im Gegensatz zu NaCl bei 600°C merklich flüchtig sind.

Die Substanz wird in einem Porzellanschiffchen einem trockenen HCl-Gasstrom ausgesetzt und dabei auf ca. 600°C erhitzt. Das Wolfram verflüchtigt sich entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung unter Bildung von gelben Wolframoxidchloriden (Beispiel: Natriummetawolframat):

$$Na_6\left[H_2W_{12}O_{40}\right] + 30HCl \rightleftharpoons 12WO_2Cl_2 + 6NaCl + 16H_2O \quad (h)$$

Das Natriumchlorid bleibt wägbar im Porzellanschiffchen zurück.

---

2. Ammoniumparawolframat-B

Bei der Zugabe von H^+-Ionen zu einer Alkaliwolframatlösung, die bei pH > 10 WO_4^{2-}-Monomere enthält (13,11), bildet sich zuallererst im Zeitraum von 5 Millisekunden ein Vorgleichgewicht von protonierten WO_4^{2-}-Ionen und zwar stellten Schwarzenbach et al. (27,122,26) bei ihren Messungen in einer Strömungsapparatur mit Glas-

elektrode fest, daß sich zwei Protonen fast in einem Schritt anlagern. Bei der Aggregation zum Parawolframat soll als Baustein allerdings nur das einfach protonierte HWO_4^- eine Rolle spielen (123,28,29). Die sich anschließenden Reaktionen benötigen mehr Zeit, die jedoch wiederum zu kurz ist, um von Kondensationsreaktionen verursacht zu sein (innerhalb einer Zehntelsekunde). Zur Einleitung der Additionsreaktionen kann man sich vorstellen, daß in einem protonierten Wolframation die Metall - Sauerstoff-Bindung so weit geschwächt wird, daß sich ein anderes WO_4^{2-}-Ion als zweizähliger Ligand anlagern kann und eine oktaedrische Sauerstoffkoordination entsteht. Schwarzenbach et al. stellten als erstes Aggregationsprodukt ein tetrameres Teilchen mit $Z^+ = 1{,}25$ fest, das möglicherweise folgende Formel besitzt: $\left[HW_4O_{12}(OH)_4\right]^{3-}$.

$$5H^+ + 4WO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[HW_4O_{12}(OH)_4\right]^{3-} \qquad \text{(i)}$$

Tetramere Teilchen wurden auch von Glemser und Mitarbeiter mit Relaxationsmessungen nachgewiesen (58). Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die von Hüllen (124,125) untersuchte Substanz $Li_2WO_4 \cdot 4/7H_2O$ vierfach aggregierte Polywolframationen enthält (s. a. Kap. 4.5.2.3.). Auch von S. V. Borisov et al. (126) wurde ein Wolframat mit dem Kondensationsgrad 4 röntgenographisch aufgeklärt.

Einige Minuten nach der Säurezufuhr wird dann ein anderes Gleichgewicht gefunden (Jander et al. (12,5), Souchay (11)).

$$6WO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftharpoons \left[HW_6O_{21}\right]^{5-} + 3H_2O \quad (Z^+ = 1{,}167) \quad (j)$$

das aber nach (29,36) auch folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$6WO_4^{2-} + 7H^+ \rightleftharpoons \left[W_6O_{19}(OH_3)\right]^{5-} + 2H_2O \quad (k)$$

Andere Formulierungen in der Literatur für das Parawolframation-A sind:

$$\left[W_6O_{20}(OH)\right]^{5-}, \quad \left[H_3W_6O_{22}\right]^{5-} \quad \text{und} \quad \left[HW_6O_{20}(OH)_2\right]^{5-}$$

Sasaki (34) konnte das Gleichgewicht (j,k) durch mathematische Analyse der bei verschiedenen Konzentrationen an Wolframat erhaltenen Kurven (Änderung des pH-Wertes mit Änderung der Azidifikation x) aufklären. Wie schon angeführt, wandelt sich das Parawolframation-A (14,13,35,11) langsam (einige Stunden) in das ebenfalls hexamere Parawolframation-B (6,67,8,36) um. Dieses aggregiert anschließend noch langsamer (einige Wochen) zum dodekameren Parawolframation-Z, mit dem es in einem reversiblen Gleichgewicht steht (67,10, 21,127,56).

Die Ionen lassen sich außer durch physikalisch-chemische Methoden auch durch chemische Reaktionen unterscheiden (8,10,67,127,128,129,130). Das Parawolframation-A ist äußerst reaktionsfähig. Es läßt sich durch OH^--Ionen sofort wieder zu WO_4^{2-}-Ionen abbauen. Die schwach saure Lösung des Parawolframation-A reagiert heftig mit H_2O_2 unter Anstieg der Azidität. Das Parawolframation-B hat diese Eigenschaft verloren. Es weist aber noch nicht die Kennzeichen der Parawolframationen-Z enthaltenden Lösungen auf: Trotz gleicher Azidifikation ist der pH-Wert von 5,5 auf ca. 8 angewachsen; Fällbarkeit der Parawolframationen-Z durch Cs^+ und Sr^{2+}; im Gegensatz zum Parawolframation-A reagiert das Parawolframation-Z nicht mehr unter Komplexbildung mit zweiwertigen Ionen (z. B. Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+});

Aufgrund der näheren Verwandtschaft des Parawolframation-B zum Parawolframation-A wird es für wahrscheinlich gehalten, daß sich dies auch im Aufbau zeigt. Z. B. wird für möglich gehalten, daß es sich bei den Ionen um Strukturisomere handeln könnte, oder daß sie sich im Gehalt an Strukturwasser (in Form von OH-Gruppen) unterscheiden könnten (36). Ein erster Strukturvorschlag wurde von J. S. Anderson (131) gemacht.*

---

* Siehe nächste Seite

Er postulierte einen Ring aus sechs kantenverbrückten MO_6-Oktaedern (Abb. 2 und 3**) dem die folgende Formel entsprechen würde: $\left[H_7M_6O_{24}\right]^{5-}$ (M = W,Mo). Tatsächlich wurden in der Zwischenzeit Strukturaufklärungen von Heteropolyverbindungen durchgeführt, die die "Andersonstruktur" zeigen. Im Mittelpunkt des Ringes befindet sich im oktaedrischen Hohlraum das Heteroatom: $(NH_4)_6\left[TeMo_6O_{24}\right] \cdot 8H_2O$ (132,133,99), $Na_3\left[CrMo_6O_{24}H_6\right] \cdot 8H_2O$ (100), $Na_4\left[NiW_6O_{24}H_6\right] \cdot 16H_2O$ (134,135). Eine entsprechende Formel für ein Isopolywolframation würde, wie die Strukturbilder zeigen,

---

Zu S. 28

* Die nachfolgend diskutierten Strukturvorschläge sind aufgrund des Gesagten mit gleicher Wahrscheinlichkeit sowohl für das Parawolframation-A als auch -B anwendbar.

** Für viele Überlegungen zur Struktur und Entstehung der Polyanionen leistet die Oktaederdarstellung, bei der die Mittelpunkte der Sauerstoffatome verbunden werden, gute Dienste. Andererseits kann sie wegen mangelnder Realität in bezug auf die räumliche Erfüllung falsche Vorstellungen vermitteln, sodaß inzwischen auch oft die Darstellungsweise mit einer dichtesten Kugelpackung aus O^{2-}-Ionen gezeigt wird.

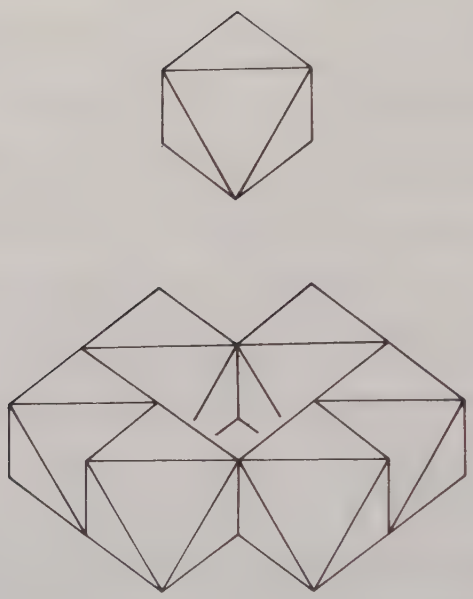


Abb. 2 Oktaeder-(Punkt-) Darstellung der "Andersonstruktur", wobei der zentrale Oktaeder, der bei den untersuchten Strukturen ein Heteroatom enthält, der Anschaulichkeit halber aus dem Ring der MO_6-Oktaeder ($M = M_o$, W) herausgehoben ist.

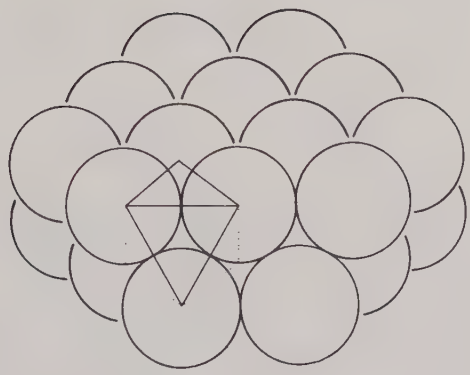


Abb. 3 Darstellung der "Andersonstruktur" als Kugelmodell (dichteste Packung von Sauerstoffionen)

24 Sauerstoffatome erfordern: $\left[H_7W_6O_{24}\right]^{5-}$. Dies wird von D. L. Kepert (6) für möglich gehalten, da über den Gehalt an Strukturwasser noch keine endgültigen Aussagen gemacht werden können. Mit Hilfe der Esterhydrolyse lassen sich allerdings inzwischen Salze herstellen, die die Reaktionen des Parawolframat-A und Parawolframat-B aufweisen (136,137,138,67), deren Analyse jedoch entsprechend den Gleichungen (j) und (k) nur 21 oder 22 Sauerstoffatome ergeben. Diese Befunde widersprechen einer Struktur nach Anderson, da mit dieser Anzahl an Sauerstoffatomen ein Ringaufbau aus Ok-

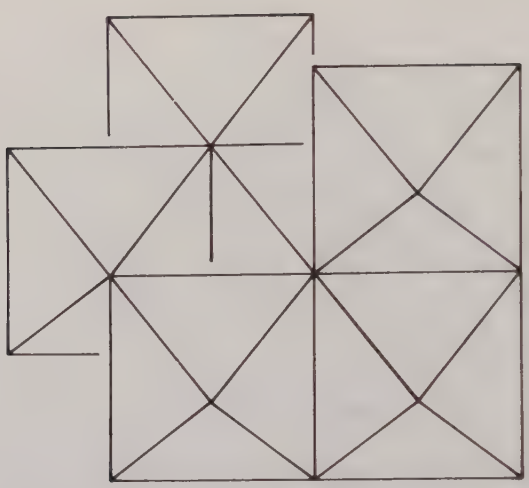


Abb. 4 Oktaeder- (Punkt-) Modell des mit Hilfe eines Kondensationsmechanismus postulierten Parawolframation-A $\left[W_6O_{19}(OH)_3\right]^{5-}$ (23)

taedern nicht möglich ist. Es wurde deshalb auch schon die Beteiligung von Tetraedern diskutiert (67).

Eine weitere Voraussage für die Struktur des Parawolframation-A stammt von K.-H. Tytko und O. Glemser (28, 29) unter Verwendung von möglichen, in der angesäuerten Lösung vorhandenen, Bausteinen. Der Kondensationsmechanismus wird aufgrund von Abschätzungen über Energieschwellen, -gewinne und sterischen Hinderungen postuliert (Abb. 4 und 5).

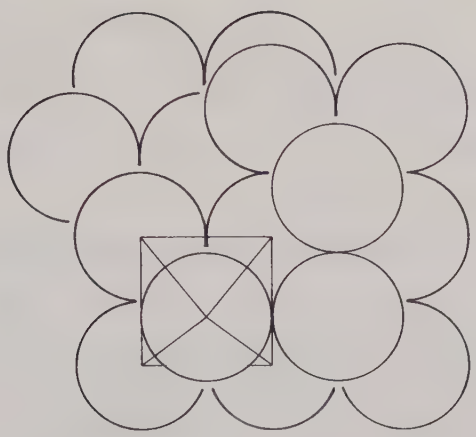


Abb. 5 Kugelmodell des mit Hilfe eines Kondensationsmechanismus postulierten Parawolframation-A (23)

Auch hier läßt sich die Weiterentwicklung zum Parawolframation-Z nicht zwanglos deuten.

Eine Strukturaufklärung des Parawolframation-A und -B wird wahrscheinlich nur durch eine Röntgenstrukturanalyse möglich sein, weshalb die Darstellung von geeigneten Einkristallen von großer Wichtigkeit ist. Wie schon erwähnt, lassen sich mit der Methode der Esterhydrolyse Salze der beiden, aus wäßriger Lösung nicht zu gewinnenden, Ionen erzeugen (67,136,137). Für das

Parawolframation-A wird als Base z. B. Pyridin und Piperidin verwendet. Mit Piperidin ist es inzwischen gelungen (137,140, Verfahren 2, Kap. 1.3.), Einkristalle zu erzeugen, die für eine röntgenographische Strukturuntersuchung geeignet erscheinen.

Salze, die die Eigenschaften des Parawolframation-B haben, ließen sich entsprechend dem Verfahren 1 (Kap. 1.3.) herstellen: 100 cm^3 Esterlösung (8g $WO(OCH_3)_4$ in 500 ml abs. Äthanol) wurden mit 30 cm^3 einer gesättigten äthanolischen Lösung von Ammoniumacetat versetzt. Die Zugabe des zur Esterhydrolyse benötigten H_2O geschah anfangs in Form einer an Wasser 1%igen äthanolischen Lösung. Die Ausfällung verlief über mehrere Stunden, sodaß getrennte Niederschläge abgefangen werden konnten, wobei die jeweils letzte Fraktion die größte Einheitlichkeit zeigte (IR-Spektrum). Die Niederschläge wurden mit Äthanol und Äther gewaschen und dann 48 Std. über P_4O_{10} getrocknet. Die Analyse derart hergestellter Substanz ergab eine Bestätigung für das "Base-Säure-Verhältnis" von 1 : 2,4.

$$5CH_3COONH_4 + 6WO(OCH_3)_4 + 16H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_5\left[H_3W_6O_{22}\right] + 24CH_3OH + 5CH_3COOH \qquad (1)$$

Die entstandene Verbindung war jedoch amorph. Um den Entstehungsprozeß zu verlangsamen, wurde mit an H_2O

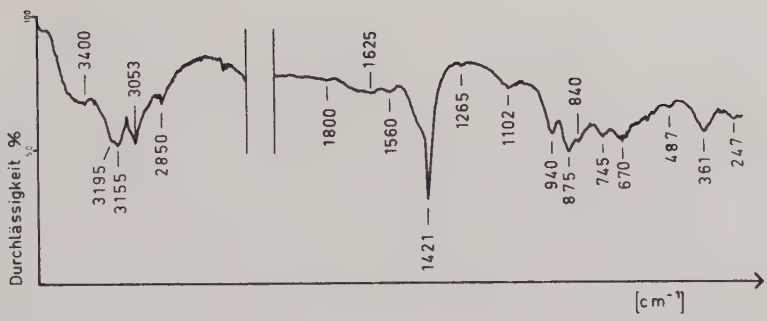


Abb. IR-Spektrum: Ammoniumparawolframat-B
Aufnahmegerät: Beckmann IR-12;gemörsert, CsBr-Preßling.
Bei 3000 $[cm^{-1}]$ liegen Valenzschwingungen der NH_4^+-Ionen und überdecken die Valenzschwingungen von OH-Gruppen, bei 1625 $[cm^{-1}]$ H——O——H und bei 1400 $[cm^{-1}]$ H——N——H Winkeldeformationsschwingungen. Die Banden unterhalb 1000 $[cm^{-1}]$ gehören zum Bereich der Metallsauerstoff- (Valenz- und Deformations-) und Metallschwingungen.
Das Spektrum zeigt gewisse Parallelen zu dem des Parawolframat-A (36). Auch hier liegt die energiereichste Metallsauerstoffbande in einem Bereich, der für das Vorliegen von zwei freien Ecken (2 terminale Sauerstoffatome) pro Oktaeder spricht (s. a. Anhang: Schwingungsfrequenzen der Polywolframate in IR- und Ramanspektren).

verdünnteren Alkohollösungen gearbeitet, die außerdem nur sehr langsam zutropften. Zuletzt wurde ganz auf die aktive Zugabe von H_2O verzichtet und die benötigte Menge allmählich durch den Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zugeführt. Diese, wie auch Versuche durch Umkristallisation oder durch Zugabe anderer Lösungsmittel ein kristallines Produkt zu erhalten, brachten keinen Erfolg. Wahrscheinlich wird dies erst gelingen, wenn sich Salze des Parawolframat-B mit organischen Kationen erzeugen lassen. Das IR-Spektrum des $(NH_4)_5$ $\left[H_3W_6O_{22}\right]$ zeigt die Abb. 6.

3. Bestimmung der Gittergeometrie an Einkristallen des Tributylammonium(5:24)-Wolframats

3.1. Einführung

Bei der Verseifung von Wolframsäureestern mit unterschiedlichen Alkylammoniumbasen entstanden oft Polywolframate mit unterschiedlichem "Base-Säure-Verhältnis". So ergab z. B. die Reaktion mit Tetraalkylammoniumbasen (1:6)-Salze und mit Trialkylammoniumbasen (1:5)-Salze (108,109,110). Die Tatsache führte zu der Annahme, daß die Wahl des eingesetzten Kations auf die Lage von Anionengleichgewichten Einfluß ausübt, indem durch sie selektiv schwerlösliche Salze entstehen und zwar auch solche, die zuvor mit Alkalimetallionen

nicht erhalten werden konnten.

Bei der Untersuchung, ob sich dieser Effekt auch in wäßriger Lösung ausnutzen ließe, wurden Lösungen der Azidifikation x = 1,5 Trialkylammoniumbasen zugesetzt (141,142). Mit "rezenten" Lösungen ergaben sich wiederum Salze mit dem "Base-Säure-Verhältnis" 1 : 5, d. h. Salze mit dem Dekawolframation. Bei der Verwendung von Natriummetawolframatlösungen (entsprechend gealterten Lösungen der Azidifikation x = 1,5) entstand ein neues Salz. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol ließ sich ein Wolframat mit dem Aggregationsgrad 12 (Ultrazentrifuge (142)) und dem "Base-Säure-Verhältnis" 5 : 24 analysieren. Die formale Bildungsgleichung des Anions lautet (Z^+ = 1,58):

$$19H^+ + 12WO_4^{2-} \rightleftharpoons \left[H_3W_{12}O_{40}\right]^{5-} + 8H_2O \qquad (m)$$

3.2. Darstellung von Einkristallen des Tributylammonium(5:24)-Wolframats.

Das Tributylammonium(5:24)-Wolframat läßt sich nach Verfahren 5 (s. Kap. 1.3.) herstellen (141). Zu einer etwa 0,7 molaren wäßrigen Tri-n-butylammoniumacetatlösung (pH = 7, aus 9,25 g Tri-n-butylamin und 3 g Eisessig) tropft man langsam (sonst erfolgt die Bildung öliger Produkte) unter Rühren (Dreihalskolben mit

KPG-Rührer) eine Lösung von "echtem" Natriummetawolframat (Verhältnis 14,15 g in 50 ml H_2O, hergestellt nach Schott und Harzdorf (89) (s. Anhang: Experimentelles)). Das entstandene amorphe, weiße Produkt wird mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Anschließend erfolgt mehrfache Umkristallisation in Methanol (das Produkt ist außerdem noch löslich in Äthanol, Aceton und etwas in Chloroform).

Gut gewachsene Einkristalle ließen sich am besten durch langsames Eindunsten (über mehrere Wochen) einer methanolischen Lösung des Tributylammonium(5:24)-Wolframats erzeugen.

3.3. Fragen zur möglichen Struktur des Tributylammonium(5:24)-Wolframats

Die Verbindung zeigt große Ähnlichkeit mit dem "echten" Metawolframat. So entspricht das UV-Spektrum der methanolischen Lösung des Tributylammoniumsalzes dem UV-Spektrum der wäßrigen Lösung des "echten" Metawolframats (142). Das IR- und Ramanspektrum zeigen die Abb. 7 und 8. Das "echte" Metawolframat enthält nach M. T. Pope und G. M. Varga jr. (88) im tetraedrischen Hohlraum zwei Wasserstoffatome, die jeweils von zwei Sauerstoffatomen koordiniert sind. Das "echte" Metawolframation läßt sich deshalb statt als $\left[H_2W_{12}O_{40}\right]^{6-}$ - auch als

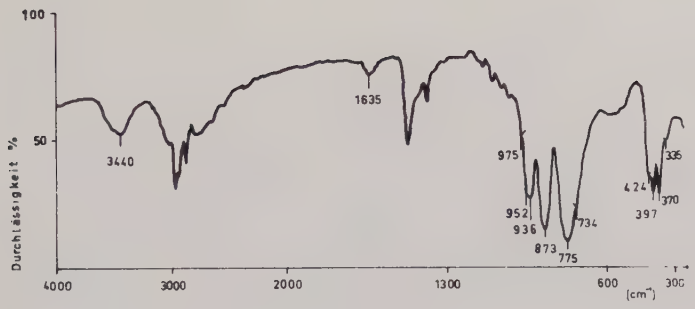


Abb. 7 IR-Spektrum des kristallinen Tributylammonium-(5:24)-Wolframats; Gerät Beckmann IR-12; CsBr-Preßling; weiterer Text s. o.

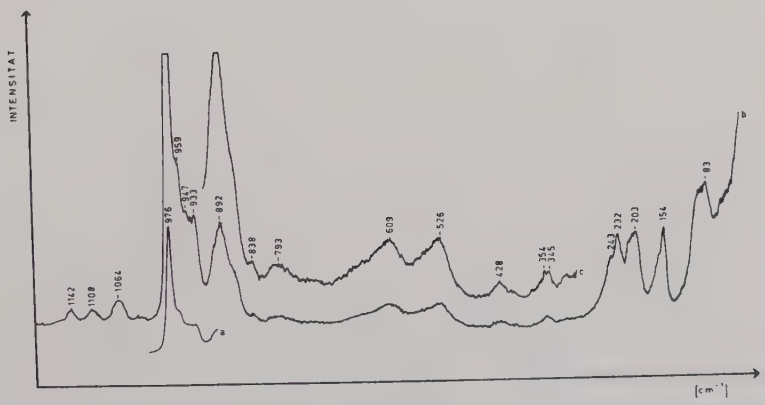


Abb. 8 Ramanspektrum des kristallinen Tributylammonium-(5:24)-Wolframats; Gerät Cary 82 (Krypton-Laser 6471 [Å], Leistung an der Probe 400 mW; sensitivity: a = 20000, b = 5000, c= 2000 CTS/SEC; weiterer Text s. o.

Text zu Abb. 7 und Abb. 8

Das IR- und Ramanspektrum des $[HN(C_4H_9)_3]_5[H_3W_{12}O_{40}]$ ist schon besprochen worden (36), wobei die Übereinstimmung beim IR-Spektrum gut ist und beim Ramanspektrum Abweichungen bis 12 Wellenzahlen existieren. Die Bande bei 976 und die Schulter bei 959 (Ra), sowie die Schulter bei 952 und die Bande bei 936 (IR) $[cm^{-1}]$ sind Schwingungen endständiger Sauerstoffatome zuzuordnen. Die Banden 892 (Ra) und 873 (IR) $[cm^{-1}]$ sind durch W——O——W-Brücken (mit einem Winkel nahe bei 180 [Grad]) verursacht. Die Schwingungen mit den Wellenzahlen 793 (Ra) und 775 (IR) $[cm^{-1}]$ sind auf Schwingungen kantenverbrückender Sauerstoffatome zurückzuführen. Die Schulter bei 975 (IR) $[cm^{-1}]$ resultiert wahrscheinlich aus einer geringen Verunreinigung an Hexawolframat, das bei dieser Frequenz eine sehr starke Bande hat (F_{1u}, ungleichphasige Schwingung der terminalen Sauerstoffatome). Schwingungen des Wassers (Valenz- (ν_{as} und ν_s) und Deformationsschwingungen δ) finden sich bei 3440 und 1635 (IR) $[cm^{-1}]$. Die Banden bei 3000 und bei 1450 (IR) $[cm^{-1}]$ sind dem Kation zuzuordnen. Die Spektren sind denen des "echten" Metawolframats mit Banden bei 976, 960, 935, 880 (Ra) und 960, 936, 885, 780 (IR) $[cm^{-1}]$ sehr ähnlich.

$[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$-Ion formulieren. Wenn man davon ausgeht, daß es sich beim (5:24)-Wolframation um ein "echtes" Metawolframation handelt, bei dem ein zusätzliches Wasserstoffatom an- oder eingebaut ist, kann man die Formel $[H_3W_{12}O_{40}]^{5-}$ auch als $[HW_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ angeben. Man bringt damit zum Ausdruck, daß es im (5:24)-Wolframation unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome gibt.

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts sind PMR-Messungen an einer Lösung von Tributylammonium(5:24)-Wolframat in Dimethylsulfoxid im Vergleich mit einer solchen des "echten" Natriummetawolframats durchgeführt worden (143). Die Messung zeigte beim Metawolframation zwei Wasserstoffatome (6,8ppm), wie schon oben erwähnt (88), die nicht abbaubar im Innern des Moleküls lokalisiert sind. Beim (5:24)-Wolframation entstand an gleicher Stelle ein Signal, das durch drei Protonen verursacht wurde. Bei Zugabe von D_2O wurde das Signal geschwächt, sodaß es anschließend (auch nach längerer Zeit) zwei Protonen entsprach.

Dieses Ergebnis spricht zusammen mit den spektroskopischen Untersuchungen dafür, daß das (5:24)-Wolframation eine dem "echten" Metawolframation zumindest nah verwandte Struktur mit einem zusätzlichen, peripheren und austauschbaren Wasserstoffatom besitzt.

Erstaunlich ist nur, daß dieses H-Atom ein Signal an gleicher Stelle ergibt, wie die beiden im Inneren fixierten Wasserstoffatome.

Bei den Heterowolframaten mit Kegginstruktur (Abb. 9 und 10) sind inzwischen auch Isomere entdeckt worden. So gibt es neben einem α-Silikowolframation, $[\alpha\text{-}SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ mit Kegginstruktur ein geometrisches Isomeres, das β-Silikowolframation. Gegenüber der Kegginstruktur ist hier eine Oktaederdreiergruppe um 60 [Grad] gedreht (Abb. 11) (144). Insgesamt sind auf diese Weise theoretisch fünf Isomere denkbar (145). Eine Struktur, bei der alle vier Oktaederdreiergruppen gedreht sind, existiert mit dem $[Al_{13}O_4(OH)_{25}(H_2O)_{11}](SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, wobei hier eines der Aluminiumatome den zentralen tetraedrischen Hohlraum besetzt (145). Zum β-Silikowolframat ist allerdings zu sagen, daß es sich nur ausgehend vom WO_4^{2-}-Ion herstellen läßt und nicht durch eine nachträgliche Umwandlung des α-Silikowolframations.

Gegenwärtig muß als Erklärung für die Entstehung des (5:24)-Wolframats, d. h. eines protonierten Polyanions, der hohe Raumbedarf der organischen Kationen angesehen werden (31). Wohl nur eine Röntgenstrukturanalyse kann zur Klärung der tatsächlichen Struktur führen. Die folgende Gitterparameterbestimmung soll eine der Grundlagen dazu liefern.

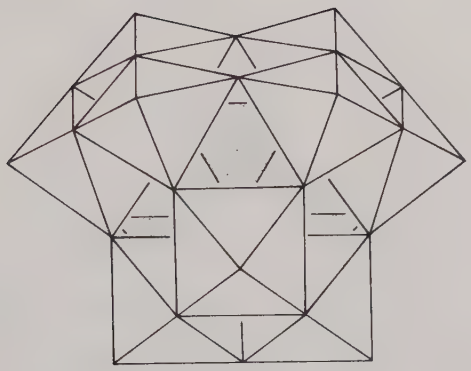


Abb. 9 Oktaeder-(Punkt-) Modell der Kegginstruktur ($[XW_{12}O_{40}]^{6-}$, X = H_2, P, Si usw.)

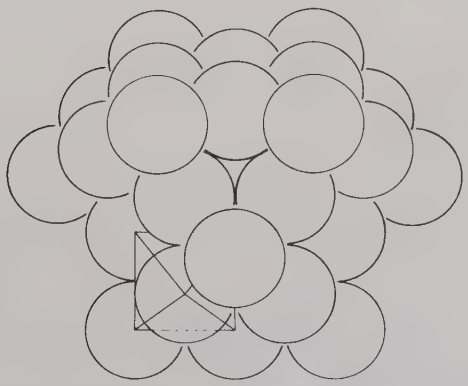


Abb. 10 Kugelmodell der Kegginstruktur (dichteste Kugelpackung aus Sauerstoffionen)

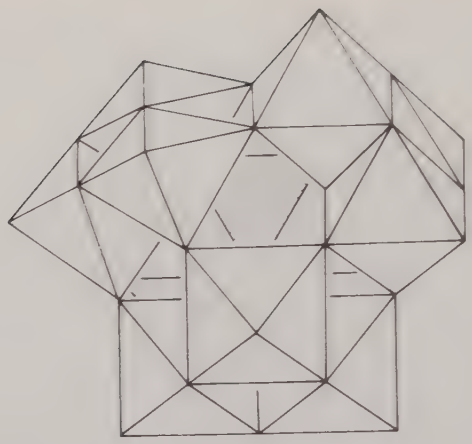


Abb. 11 Modell eines Isomeren der Kegginstruktur; eine Dreiergruppe ist um 60 [Grad] gedreht.

3.4. Bestimmung der Zellparameter

3.4.1. Grundlagen

Prinzipiell verläuft die Lösung einer Röntgenstrukturanalyse in zwei Hauptschritten. Im ersten wird die Lage der Reflexe ausgewertet, um Aufschluß über die Geometrie der Elementarzelle zu erhalten (Gitterkonstanten, Zellinhalt, Kristallsystem, Raumgruppe, Zahl der Moleküle pro Elementarzelle). Im zweiten lassen sich mit Hilfe der Intensitäten der Reflexe die Lagen

der Atome in der Elementarzelle errechnen. Erklärungen zum ersten Teil werden im folgenden gegeben.

Beim Vorliegen von Einkristallen werden meist Filmaufnahmen mit der Weißenberg- und/oder der Precession-Kamera angefertigt. Dazu wird ein geeigneter Einkristall an der Spitze einer Glasnadel auf einen Goniometerkopf montiert. Im Falle der Weißenbergkamera wird dieser, entsprechend der zentralen Achse des waagerechten zylinderförmigen Filmes, im Gerät befestigt. Die Einstrahlung des monochromatischen Röntgenstrahles geschieht senkrecht dazu. Da man bei der Montage des Kristalls schon eine optische Justierung vor vornimmt, erhält man zu Beginn ein mehr oder weniger gewelltes Reflexlinienmuster, das den einzelnen Schichtlinien entspricht. Eine genaue Justierung mit Hilfe der Goniometerkopfschaukeln soll bewirken, daß die Filmaufnahmen anschließend parallele, gerade Reflexlinien aufweisen (Drehkristallaufnahmen).

Die Erzeugung der einzelnen Punkte gehorcht der Bragg'schen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d\sin\vartheta \qquad \text{(G 1)}$$

und aus den Abständen der Schichtlinien läßt sich die direkte Gitterkonstante der justierten Achse berechnen.

Um die auf einer Schichtlinie sitzenden Reflexe einer Gitterebene weiter aufzulösen, bewegt man, gekoppelt mit dem sich drehenden Kristall, den Filmzylinder parallel zur zentralen Achse. Die anderen Schichtlinien werden hierbei ausgeblendet. Die Reflexe einer Schicht sind jetzt auf dem Film in Form von Geraden und gekrümmten Punktreihen verteilt. Die Auswertung dieser "Weißenbergaufnahmen" erfolgt mit Gleichungen, die durch die Geometrie der Aufnahmetechnik bedingt sind. Auf diese Weise lassen sich alle Achsen und Winkel berechnen. Besonders geeignet für die Ermittlung genauer Daten sind hochindizierte Reflexe, die gegebenenfalls noch nach $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ aufgelöst sind.

Im Gegensatz zu Weißenbergaufnahmen erfordert die Betrachtung der Precession-Aufnahmen keine besondere Interpretation. Bei ihnen entsteht, bedingt durch die Aufnahmetechnik, ein direktes Bild der reziproken Niveaus. Beide Methoden wurden zur Messung der Zellparameter des Tributylammonium(5:24)-Wolframats herangezogen (61).

3.4.2. Praktische Durchführung

Zur Vermessung kamen zwei Einkristalle mit unterschiedlichem Habitus. Als erste Gitterkonstante ließ sich aus Drehkristallaufnahmen die längste Achse (c-Achse) mit

27,61 [Å] als Mittelwert aus 11 Einzelmessungen gewinnen. Die gleiche Achse wurde aus Precession-Aufnahmen zu 27,64 [Å] bestimmt. Bei dieser Aufnahmeart ergab sich auch direkt, daß hier ein rechtwinkliges Koordinatenkreuz vorlag. Die beiden Achsen a und b wurden berechnet zu a = 13,79 und b = 25,48 [Å], während sich aus Weißenbergschichtaufnahmen a = 13,76 und b = 25,45 [Å] ergaben.

Mit den 2 Θ-Werten von 50 Reflexen, die hauptsächlich hoch indiziert waren, wurde eine Verfeinerung mit dem Programm "PARAM" durchgeführt. Die endgültigen Werte lauten:

$$a = 13{,}797 \pm 0{,}001 \ [\text{Å}]$$
$$b = 25{,}561 \pm 0{,}015 \ \text{"}$$
$$c = 27{,}626 \pm 0{,}005 \ \text{"}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90 \ [\text{Grad}]$$

Das Volumen der Elementarzelle ergab sich dann zu:

$$V = 9742{,}7 \ [\text{Å}]$$

Das Kristallsystem ist orthorhombisch.

Zur Bestimmung der Zahl der Moleküle pro Elementarzelle wird die Dichte benötigt. Ein mit Wasser gefülltes Pyknometer wurde mit und ohne Substanz ausgewogen. Um den Einschluß von kleinsten Luftbläschen zu vermeiden, wurde zur Verbesserung der Benet-

zungsfähigkeit des Wassers ein Entspannungsmittel zugesetzt, was besonders wichtig war, da für diese Messung nur ca. 20 mg Substanz zur Verfügung standen.

Die Berechnung ergab:

$$\varsigma = 2{,}47 \left[g/cm^3\right]$$

Mit diesem durch Messung gewonnenen Wert ließ sich die Zahl der Moleküle pro Elementarzelle nach der folgenden Formel ermitteln:

$$Z = \frac{V_{EZ} \cdot \varsigma \cdot L}{M} \qquad (G\ 2)$$

Z = Zahl der Moleküle pro Elementarzelle

V_{EZ} = Volumen der Elementarzelle

L = Loschmidt'sche Zahl

M = Molekulargewicht

Es ergab sich für Z eine Wert nahe bei vier, d. h. die Elementarzelle beinhaltet vier Moleküle. Mit dem Wert $Z = 4$ ließ sich jetzt umgekehrt die genaue Dichte, D_x (röntgenographische Dichte) berechnen:

$$D_x = 2{,}579 \left[g/cm^3\right]$$

Zur Berücksichtigung der Absorption wurde der lineare Absorptionskoeffizient, der bei dieser Verbindung durch den hohen Massenabsorptionskoeffizienten des Wolframs

bestimmt wird, unter Berücksichtigung der Masseanteile der einzelnen Atomsorten berechnet:

$$\mu_{(CuK_\alpha)} = 266{,}4 \left[cm^{-1}\right]$$

Um die Raumgruppe zu bestimmen wurden zusätzlich 60 h lang belichtete Precession-Aufnahmen angefertigt. Die Auswertung bezüglich der Auslöschungen ergab 2 mögliche Raumgruppen:

	$Pna2_1$	No 33	Int. Tables (147)
	nicht zentrosymmetrisch		
oder	Pnma	No 62	
	zentrosymmetrisch		

Eine spätere Strukturaufklärung wird neben den zu erwartenden großen Strukturelementen eine große Anzahl von Reflexen zu verarbeiten haben, wie man aus der Grösse der Elementarzelle mit ca. $10^4 \left[Å^3\right]$ ableiten kann.

4. Die Struktur des Tetrabutylammoniumhexawolframats

Durch den Vergleich der Ramanspektren des festen Tetrabutylammoniumhexawolframats mit den Ramanspektren wäßriger Wolframatlösungen unterschiedlicher pH-Werte und unterschiedlichen Alters konnte bisher die Existenz des Hexawolframations $\left[W_6O_{19}\right]^{2-}$ in wäßriger Lösung nicht nachgewiesen werden. In neuerer Zeit (65,66) gelang es jedoch, ein (1:6)-Wolframat aus wäßriger Lösung mit Hilfe des großen Tetraphenylphosphoniumkations auszufällen (s. Text zu Abb. 1).

4.1. Herstellung des Untersuchungsmaterials

4.1.1. Darstellung des Tetrabutylammoniumhexawolframats

Die formale Bildungsgleichung des $W_6O_{19}{}^{2-}$-Ions ($Z^+ = 1,6\bar{6}$) lautet:

$$10H^+ + 6WO_4{}^{2-} \rightleftharpoons \left[W_6O_{19}\right]^{2-} + 5H_2O \qquad (n)$$

Das Tetrabutylammoniumhexawolframat, $\left[N(C_4H_9)_4\right]_2\left[W_6O_{19}\right]$, läßt sich nach Verfahren 1 (s. Kap.1.3.) (106, 108,109,110,67) herstellen. Zu einer Lösung von Tetra-n-butylammoniumhydroxid in Methanol/Isopropanol (3:1), die eine stöchiometrische Menge Wasser enthält, wird eine äthanolische Lösung von Wolfram(VI)säuretetra-

methylester, $WO(OCH_3)_4$ gegeben (Darstellung der Ausgangssubstanzen s. Anhang: Experimentelles). Es fällt ein weißes feinkristallines Salz aus. Das zur Umsetzung benötigte Wasser kann auch allmählich im Kontakt mit feuchter Luft zugeführt werden.

Die Analyse der entstandenen Verbindung zeigt ein "Base-Säure-Verhältnis" von 1 : 6. Wie aus Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge hervorgeht, beträgt der Kondensationsgrad 6.
Die Reaktionsgleichung lautet:

$$6WO(OCH_3)_4 + 2N(C_4H_9)_4OH + 11H_2O \rightleftharpoons$$
$$\left[N(C_4H_9)_4\right]_2\left[W_6O_{19}\right] + 24CH_3OH \qquad (o)$$

Eine weitere Darstellungsmethode (148) geht von einer methanolischen Lösung von Natriumwolframat aus. Es wird in der Wärme bis zur Azidifikation x = 1,7 HCl-Gas eingeleitet und anschließend wird die Lösung mit Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag des gewünschten Produkts, der umkristallisiert wird.

Das Tetrabutylammoniumhexawolframat ist unlöslich in Wasser, Säuren, Dioxan, Tetrahydrofuran, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, jedoch löslich in Aceton, Acetonitril, N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid.

4.1.2. Herstellung von Einkristallkugeln

Das nach dem ersten Verfahren hergestellte Produkt wurde aus Aceton umkristallisiert. Auch zur Erzeugung von Einkristallen eignete sich am besten eine acetonische Lösung des Tetrabutylammoniumhexawolframats, die über mehrere Wochen hinweg langsam, kontinuierlich eingeengt wurde. Die entstandenen klaren, farblosen Einkristalle enthielten jedoch zu etwa 80% kleine Störungen, meist an der Keimstelle, d. h. im Innersten des entstandenen Kristalls. Zur Weiterverarbeitung wurden deshalb die einwandfrei gewachsenen unter dem Mikroskop ausgelesen. Es zeigte sich unter dem Polarisationsmikroskop, daß neben zu beobachtenden Verwachsungen jedoch keine Zwillingsbildung wie beim entsprechenden Molybdat auftrat. Zur weiteren Identifizierung wurden ein IR-Spektrum (108,97,98) und Röntgenaufnahmen mit der Weißenbergkamera (Nonius) angefertigt.

Die Auswertung der Drehkristall- und Weißenberggoniometeraufnahmen ergab das schon bekannte trikline Gitter (95,96). Die Daten für Achsen und Winkel konnten später noch wesentlich verbessert werden (s. u. Aufnahmen mit dem AED). Außerdem wurde ein andere Aufstellung des Gitters gewählt. Für die Weißenbergaufnahmen wurde überwiegend, wie auch für die späteren

Messungen (hier ausschließlich) am automatischen Einkristalldiffraktometer (AED), $Cu_{K\alpha}$-Strahlung (Ni-Filter) verwendet, mit der man ohne Überlagerung im Meßbereich eine ausreichende Anzahl der Reflexe erhält. Der Nachteil einer hohen Absorption fällt hier nicht ins Gewicht, da sich diese durch die Herstellung von Einkristallkugeln rechnerisch voll berücksichtigen läßt.

Einkristallkugeln wurden entsprechend der Beziehungen

$$I \sim \frac{4}{3} r^3 \pi e^{-\mu r} \qquad (156) \qquad (G\ 3)$$

und

$$\mu \cdot R \leq 2 \qquad (155) \qquad (G\ 4)$$

μ = linearer Absorptionskoeffizient

mit Durchmessern hergestellt, die günstige Intensitätsausbeuten erwarten ließen. Zur Reflexvermessung auf dem AED wurde schließlich eine Kugel mit dem Durchmesser von 0,0105 [cm] verwandt ($\mu \cdot R = 1{,}376$). Einwandfrei klare Einkristalle (ca. 0,2 [cm] Kantenlänge) wurden zuerst mechanisch annähernd rund geschliffen, dann wurde weitere Oberfläche mit Hilfe von Lösungsmitteln abgelöst (95). Der mechanische Schleifvorgang wurde in einer zylinderförmigen, mit Sandpapier ausgekleideten Zelle durchgeführt, in der der Kristall, durch einen Preßluftstrom getrieben, kreis-

förmig herumwirbelte. Der dann d ~ 0,05 [cm] große Kristall wies eine bucklige und sehr rauhe Oberfläche auf. Das weitere Entfernen der Oberfläche geschah unter dem Mikroskop in der Vertiefung eines Objektträgers zuerst mit Aceton. Von Vorteil ist hierbei, daß sich große Krümmungen (d. h. kleinere Radien) schneller lösen. Anisotropes Lösen in unterschiedlichen Kristallrichtungen wird durch diesen Effekt übertroffen, sodaß bei fortschreitendem Lösen die Einkristallkugel immer gleichmäßiger wurde. Allerdings mußte sie mit Hilfe eines Glasfadens in ständiger Bewegung gehalten werden, da andernfalls durch unterschiedliche Konzentration an gelöster Substanz sofort unterschiedliches Lösungsverhalten resultierte. Als die Kugel gegenüber der gewünschten Größe noch etwa das doppelte Volumen aufwies, wurde das Lösungsbad verändert, indem die Kugel in Gemische Äthanol/Aceton überführt wurde, wobei sich der Anteil an Äthanol laufend erhöhte. So konnte der Lösungsvorgang, der sich mit kleiner werdendem Radius im gleichen Lösungsmittel schnell verstärkt, verzögert werden, da, wie schon erwähnt, das TBA-Hexawolframat in Äthanol unlöslich ist.

Anschließend wurde die Einkristallkugel auf einem Mikrolineal vermessen und mit Hilfe von Kollodium (löslich in Äthanol) auf dem Glasfaden eines Goniometerkopfes befestigt.

Da aufgrund der kugeligen Gestalt die Kristallachsen zufällig ausgerichtet waren und die Schaukeln des Goniometerkopfes Winkel nur bis zu einem gewissen Maße ausgleichen können, wurde mehrfaches Ablösen und Wiederbefestigen notwendig. Wegen der schwierigen Handhabung (kleine Größe, Kugelform) und der unkontollierbaren statischen Aufladung (entgegengesetzt zur Umgebung) trat ein Verlust von ca. 20 präparierten Kugeln ein, bevor die anschließend auf dem AED vermessene, einwandfrei runde (Fehler $\leq$ 0,002 [mm] $\leq$ 2%) Einkristallkugel auf dem Goniometerkopf justiert war.

4.2. Methodik der Röntgenstrukturbestimmung

4.2.1. Zur Intensitätsmessung mit Hilfe des AED's

Nach der Ermittlung der Gitterdaten aus der geometrischen Verteilung der Reflexe auf dem Filmmaterial erfolgt die Vermessung der Intensitäten der Reflexe und daraus die Berechnung der Atomparameter. Zum einen existiert die Möglichkeit der Auswertung von Filmaufnahmen. Es werden z. B. mit der Weißenbergkamera integrierte Schichtaufnahmen hergestellt und die indizierten Reflexe mit Hilfe eines Mikrodensitometers vermessen. Zum anderen lassen sich die Intensitäten von Reflexen mit einem Szintillationszählrohr aufnemen. Dies geschieht in dem schon erwähnten AED. Der

Vorteil gegenüber den Filmmethoden der herkömmlichen Art ist eine genauere Messung der Intensitäten und, vor allem bei Strukturen mit vielen Reflexen, eine Verkürzung der Gesamtmeßzeit, besonders wenn es sich - nicht jedoch im vorliegenden Fall - um ein on-line-Gerät (gekoppelt mit einem Prozeßleitrechner) handelt.

Der auf dem Goniometerkopf befestigte Einkristall wird in der offenen Eulerwiege des AED's befestigt, justiert und dann mit Hilfe der vier Kreise des verwendeten Geräts (Hersteller: Siemens, nach Prof. Dr. W. Hoppe) in Reflexionsstellung gebracht.Es sind dies die drei Euler'schen Winkel Θ, Φ, χ und der Winkel 2Θ des Detektors (gleiche Ebene wie der Θ-Kreis). Die Steuerbefehle für die Fahrstrecken werden mit Hilfe der Programme AED 5 und 8 (158) (zuerst auf einer externen Rechenmaschine des Typs Siemens 2002, dann auf einem Prozeßrechner PDP 15 berechnet und auf einem "Eingabelochstreifen" (ELS) verschlüsselt. Dieses Programm benötigt die genauen Gitterkonstanten, die mit der differenziellen Abtastung auf dem AED sehr genau vermessen werden können, und die "Reflexflankenstrecken" $\Delta\Theta_1$ und $\Delta\Theta_2$.

Die Intensitätsmessung beginnt nun mit dem Anfahren des Zentrums des Reflexes. Eine kurze Bestrahlung stellt fest, ob die Intensität des Reflexes den linearen Be-

reich des Detektors (Totzeiten) überschreitet und evtl. die Einschaltung eines Filters in den Strahlengang notwendig macht. Außerdem erfolgt hierbei die Festlegung der Höchstmeßzeit pro hundertstel Grad.

Anschließend wird das Reflexprofil in einer sog. Fünf-Wert-Messung abgefahren (2Θ-scan). Die (relative) Gesamtintensität ergibt sich aus

$$I_{rel} = I_1 + I_3 + I_5 - I_2 - I_4 \qquad (G\ 5)$$

wozu entsprechend die Meßzeiten t_1 bis t_5 gehören. Vom berechneten Maximum des Reflexes fährt das Gerät in hundertstel Graden zum Ende der unteren Flankenstrecke (I_1, t_1) wo der Untergrund gemessen wird (I_2, t_2). Anschließend bewegt sich die Messung über den ganzen Reflex zum Ende der oberen Flankenstrecke (I_3, t_3), dann Untergrundmessung (I_4, t_4) und zurück zum Maximum (I_5, t_5). Der Reflex wird also zweimal vermessen, wobei die Zeiten für die Untergrundmessungen

$$t_2 + t_4 = t_1 + t_3 + t_5 \qquad (G\ 6)$$

sind. Die Intensitäten und Filter werden auf einem Ausgabelochstreifen vermerkt. Anschließend fährt das AED den nächsten Reflex an und mißt ihn in gleicher Weise.

Um die Intensitäten der Reflexe gegeneinander gewichten zu können, wird nach einer Reihe von Messungen die Überprüfung eines Referenzreflexes wiederholt. Zur Feststellung von möglicher Dejustierung wird in gewissen Abständen eine Messung mit Halbblenden eingeschoben. Der einwandfreie mechanische Lauf läßt sich testen, indem das Gerät nach einer vorgegebenen Anzahl von Reflexen in allen Kreisen zur Nullpunktskontrolle zurückläuft.

Nach Beendigung der Messungen werden die Intensitäten des Ausgabelochstreifens "ALS" mit dem gleichnamigen Programm (159) (auf Siemens 2002) ausgewertet.

Man hat anschließend für jeden Reflex eine Lochkarte zur Verfügung, die die Indizes h, k, l, die gegen den Referenzreflex korrigierte relative Intensität und deren Fehler σ_I enthält (im Format der nachfolgenden Rechenprogramme).

$$\sigma_I = \left[I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + k^2(I_1 + I_3 + I_5 - I_2 - I_4)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(G 7)}$$

$$k = 3\%$$

4.2.2. Theorie zur Röntgenstrukturanalyse

Um die Lage eines Atoms anzugeben, verwendet man die Koordinaten des Zentrums des Atomkerns. Die Informationen, die man durch die Intensitäten der Reflexe erhält, sind jedoch durch die Streuung der Elektronenhülle verursacht. Eine Berechnung mit Hilfe der Intensitäten wird also eine Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle liefern und hierdurch indirekt die Atomlagen. Da man so die Kristallstruktur als periodische Verteilung von Elektronen auffaßt, läßt sich die Elektronendichte als dreidimensionale Fourierreihe darstellen.

$$\varrho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{h=} \sum_{\substack{k= \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{l=} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (G\ 8)$$

ϱ = Elektronendichte

V = Volumen der Elementarzelle

F = Strukturfaktor

Die Elektronenverteilung um ein Atom (kugelsymmetr.) wird durch den Atomformfaktor f berücksichtigt, der mit wachsendem $\sin\Theta/\lambda$ abnimmt. Hiermit läßt sich der Strukturfaktor über N Atome der Elementarzelle berechnen:

$$F = \sum_{n=1}^{N} f_n e^{-2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)} \qquad (G\ 9)$$

Wenn die Frequenz des einfallenden Röntgenstrahls in der Nähe der Absorptionsfrequenz liegt, tritt ein "anomaler" Phasenwechsel auf, die sog. anomale Dispersion (160). Besonders die schwereren Atome sind davon betroffen. Sie hängt praktisch nicht vom Beugungswinkel, jedoch von der verwendeten Röntgenstrahlung ab. Der Atomformfaktor erhält durch die anomale Dispersion einen realen ($\Delta f'$) und einen imaginären Summanden ($\Delta f''$), wobei der Realteil gewöhnlich negativ ist.

$$f_{a.D.} = f + \Delta f' + \Delta f'' \qquad (G10)$$

Man benötigt den Strukturfaktor hinsichtlich Amplitude und Phase. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Strukturfaktor lautet:

$$|F|^2 \sim I \qquad (G11)$$

Es läßt sich also mit dem gewonnenen Datenmaterial der Strukturfaktor $|F|$, nicht jedoch seine Phase bestimmen. Zur Lösung des Phasenproblems sind verschiedene Möglichkeiten entwickelt worden, z. B. können schon Strukturvorstellungen vorliegen, die für eine Differenzfouriersynthese (s. u.) ausreichen oder sog. direkte Methoden; oder man fertigt eine Pattersonsynthese an, die dann mit "vector shift"-, (Superpositions-), Harkersymmetrie-, Schweratom- und "trial and error"-Methode (161,162) oder

deren Kombinationen zu den Atomparametern führen sollen. Die Fourierreihe nach Patterson (163,164) enthält im Gegensatz zur Elektronendichte (G 8) das Quadrat des Strukturfaktors.

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{u=} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=} |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hu+kv+lw)} \qquad \text{(G 12)}$$

uvw = Koordinaten des Pattersonraumes

Man kann der Pattersonsynthese zwischenatomare Vektoren in bezug auf Länge und Richtung entnehmen (ausgehend vom Nullpunkt). Die Höhe der Maxima ist dem Produkt der Elektronenzahlen proportional und macht bei ausreichender Auflösung die Unterscheidung der Atomsorten möglich.

Wenn ein Strukturvorschlag z. B. der schwersten Atome vorliegt, lassen sich damit Strukturfaktoren berechnen und mit den beobachteten vergleichen. Ein Maß für die Übereinstimmung der errechneten Struktur mit der tatsächlichen ist der Zuverlässigkeitsindex

R (residual index):

a) konventioneller R-Faktor

$$R = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|} \qquad \text{(G 13)}$$

F_o = beobachtete Strukturfaktoren

F_c = berechnete Strukturfaktoren

b) gewichteter R-Faktor

$$R_w = \frac{\left[\sum w\,(\,|F_o| - |F_c|\,)^2\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[\sum w \cdot F_o^2\right]^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{(G 14)}$$

w = Gewicht eines Reflexes

$$\text{z. B. } w = \frac{1}{\sigma_F^2} \qquad \text{(G 14a)}$$

wobei

$$\sigma_F = \frac{1}{2}\, k\, \frac{\sigma_I}{I} \cdot F_o \qquad \text{(G 14b)}$$

k = Absolutierungsfaktor

σ_I = Fehler der Intensität s. (G 7)

ist.

Der R-Wert wird meist in Prozenten angegeben ($R \cdot 100\ \%$).

Beim Vorliegen einer annähernd richtigen Teilstruktur läßt sich eine Differenzfouriersynthese berechnen, die die Elektronendichte der Reststruktur ergibt. Der Gesamtstrukturfaktor ist die Summe der Strukturfaktoren der einzelnen Atome:

$$F_{hkl} = \sum F_{ca} + \sum F_{cb} + \sum F_{cc} \qquad \text{(G 15)}$$

Deshalb lassen sich aus der Differenz, beobachtete Strukturfaktoren minus berechnete Teilstrukturfaktoren, die Ortskoordinaten der verbleibenden Atome er-

mitteln. Allerdings muß der überwiegende Streubetrag (Zahl der Elektronen) von der abzuziehenden Teilstruktur stammen, damit sie die Phasen der Gesamtstruktur bestimmt.

Zur weiteren Verfeinerung bedient man sich unter Freigabe einer gewünschten Anzahl von Parametern (Skalierungsfaktoren, Koordinaten usw.) der "least-squares"-Methode. Hierbei wird die Summe

$$\Sigma w \left| |F_o| - |F_c| \right|^2 \qquad \text{(G 16)}$$

minimalisiert.

Um nun den absoluten Strukturfaktor $|F|$, die Strukturamplitude (ohne Phase) aus den Intensitäten zu berechnen, benötigt man folgende Beziehung:

$$|F_{hkl}|^2 = k^2 \frac{I}{L \cdot P \cdot A \cdot E} \qquad \text{(G 17)}$$

k = Absolutierungsfaktor

L = Lorentzfaktor

P = Polarisationsfaktor

A = Absorptionskorrektur

E = Extinktionskorrektur

Die Bragg'sche Reflexionsgleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\vartheta \qquad \text{(G 1)}$$

ist in der Praxis nicht vollkommen erfüllt, da die Intensität auch noch neben dem eigentlichen Glanzwinkel vorhanden ist. Dies wird durch den Lorentzfaktor (unterschiedlich je nach Aufnahmeverfahren) berücksichtigt (165,166).

Die durch Polarisation bedingte winkelabhängige Schwächung der Intensität wird durch den Polarisationsfaktor

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \qquad \text{(G 18)}$$

berücksichtigt.

Für die Eulerwiegengeometrie ergibt sich dann ein kombinierter Faktor von:

$$L \cdot P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2\sin 2\vartheta} \qquad \text{(G 19)}$$

Die Absorption muß entsprechend der Beziehung

$$I \sim e^{-\mu x} \qquad \text{(G 20)}$$

μ = linearer Absorptionskoeffizient

x = Weglänge im Kristall

berücksichtigt werden. Der lineare Absorptionskoeffizient ist von der Wellenlänge und über die Masseanteile der einzelnen Elemente des Moleküls von deren Massenabsorptionskoeffizienten (177) abhängig. Während die Berech-

nung der Weglänge durch den normalen Kristall - eine möglichst genaue Definition der Gestalt wird benötigt - relativ schwierig ist, wird dies bei einem zylinderförmigen (z. B. Substanz, verfestigt in einem Markröhrchen) oder, wie schon erwähnt, kugelförmigen Kristall einfach, da hier die Absorption nur eine Funktion von ϑ ist. Sie wird angegeben durch den "Transmissionsfaktor" A:

$$\frac{I}{I_o} = A \qquad \text{(G 21)}$$

wobei

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu x} dV \qquad (155) \qquad \text{(G 22)}$$

ist. Der reziproke Wert des "Transmissionsfaktors" ist der Absorptionsfaktor.

$$A^* = \frac{1}{A} \qquad \text{(G 23)}$$

Er liegt für zylindrische und kugelförmige Kristalle in Tabellen vor (155).

Neben der Absorption, die bei allen Winkelstellungen stattfindet, tritt weitere Schwächung der Reflexe durch sog. primäre und sekundäre Extinktion ein, wenn sich der Kristall in Reflexionsstellung befindet (167,168,169,170,171). Hier sind zwei Extremfälle

zu betrachten: der völlig regelmäßig gewachsene Einkristall und der in kleinste, gegeneinander minimal verkantete Kristallbereiche zerfallene Kristall ("idealer Mosaikkristall"). Normalerweise wird ein Kristall, abhängig von der Entstehung und Nachbearbeitung, als Übergang zwischen den beiden Extremfällen zu charakterisieren sein, wobei z. B. durch Oberflächenbearbeitung oder Abschrecken in flüssigem Stickstoff die Mosaikstruktur verstärkt werden kann. Primäre Extinktion entsteht durch Mehrfachreflexion bei ideal regelmäßig gebautem Kristall, wobei wegen des Gangunterschiedes durch Interferenz eine Schwächung des Primär- und des reflektierten Strahles eintritt. Ein "idealer Mosaikkristall" zeigt keine primäre Extinktion.

Sekundäre Extinktion wird durch den Abschirmeffekt weiter an der Oberfläche liegender Kristallblöckchen für darunterliegende, die sich auch gerade in Reflexionsstellung befinden, verursacht. Betroffen sind besonders die stärksten Reflexe. Sekundäre Extinktion vermindert sich ebenfalls bei stärkerer Mosaikstruktur und bei größerer Verkantung der Kristallblöckchen.

Atome führen in Kristallgittern , abhängig von der Temperatur und der Substanz, Schwingungen um ihre Ruhelagen aus. Diese Veränderung der Position aus der Gitterebene

heraus bewirkt Phasenverschiebungen der reflektierten Strahlen und durch deren Interferenz eine Schwächung der Intensität (besonders der kleinen Gitterabstände, d. h. der Reflexe mit großen Θ-Winkeln). Die Temperaturbewegung wird durch den Temperaturfaktor berücksichtigt, der für den isotropen Fall folgenden Wert hat (Debye, Waller):

$$T = \exp\left[-B\left(\frac{2\sin\Theta}{\lambda}\right)^2\right] \qquad \text{(G 24)}$$

$$B = 8\pi^2 \bar{U} \qquad (8\pi^2 = 78{,}96) \qquad \text{(G 25)}$$

$\bar{U}^2$ = mittleres Quadrat der Schwingungsamplitude

Da $2\sin\Theta/\lambda$ gleich dem reziproken Gitterabstand ist, ergibt sich für den anisotropen Fall:

$$T = \exp\Big[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)\Big] \qquad \text{(G 26)}$$

4.3. Die praktische Durchführung der Messungen

4.3.1. Bestimmung der Zellparameter (AED)

Bevor mit der Messung der Intensitäten auf dem AED begonnen werden konnte, mußte noch eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten durchgeführt werden. Es wurde eine Gitteraufstellung gewählt, die mit derjenigen von G. Henning und A. Hüllen (96) durch folgende Matrix verbunden ist:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{matrix}$$

Mit dieser Gitteraufstellung kam die hergestellte Einkristallkugel auch zur Vermessung in das AED, sodaß die reziproken Achsen a^* und b^* und der eingeschlossene Winkel γ^* in der Ebene des Φ-Kreises lagen. Die Achse des Φ-Kreises war gleichzeitig die c-Achse.

Die Justierung des schon auf der Weißenbergkamera ausgerichteten Einkristalls geschah mit Hilfe von Halbblenden vor dem Detektor (senkrecht und waagrecht).

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden eine Schlitzblende aufgesetzt und Profile der Reflexe der einzelnen Achsen in hundertstel Graden angefertigt. Hochindizierte Reflexe konnten bezüglich der eingesetzten $Cu_{K\alpha}$ -Strah-

lung nach K_{α_1} und K_{α_2} aufgelöst werden.

Zur genauen Bestimmung der Winkel α^* und β^* wurden die $\Theta/2\Theta$-Kreise entkoppelt. Mit Hilfe trigonometrischer Berechnungen (173) ließen sich α^* und β^* jeweils in die 2Θ-Ebene legen und durch ein "ω-scan" vermessen.

Es liegt ein triklines Gitter mit folgenden Parametern vor:

$$a = 19{,}815 \pm 0{,}016 \quad [\text{Å}]$$
$$b = 11{,}803 \pm 0{,}003 \quad "$$
$$c = 12{,}691 \pm 0{,}008 \quad "$$
$$\alpha = 118{,}01 \pm 0{,}02 \quad [\text{Grad}]$$
$$\beta = 77{,}27 \pm 0{,}03 \quad "$$
$$\gamma = 108{,}46 \pm 0{,}05 \quad "$$
$$V = 2476{,}4 \quad [\text{Å}^3]$$

$$a^* = 0{,}05340 \pm 0{,}00004 \quad [\text{Å}^{-1}]$$
$$b^* = 0{,}09905 \pm 0{,}00003 \quad "$$
$$c^* = 0{,}08958 \pm 0{,}00006 \quad "$$
$$\alpha^* = 64{,}39 \pm 0{,}02 \quad [\text{Grad}]$$
$$\beta^* = 94{,}91 \pm 0{,}03 \quad "$$
$$\gamma^* = 75{,}67 \pm 0{,}05 \quad "$$
$$V^* = 0{,}00040381 \quad [\text{Å}^{-3}]$$

Wie aus einem statistischen Test mit normierten Strukturfaktoren (s. Kap. 4.4.) und aus der endgültigen

Struktur hervorgeht, ist sie zentrosymmetrisch. Es liegt also die Raumgruppe $P\bar{1}$ vor.

Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle (Z = 2) (96). Damit ließ sich nach

$$D_x = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_L} \qquad \text{(G 27)}$$

$$M = 1891{,}76$$

die röntgenographische Dichte zu $D_x = 2{,}537 \left[g \cdot cm^{-3}\right]$ berechnen. Die Zahl der Atome beträgt ohne Wasserstoff 118 (12 Wolfram-, 38 Sauerstoff-, 4 Stickstoff- und 64 Kohlenstoffatome) und mit den Wasserstoffatomen 262. Es sind 1748 Elektronen in einer Elementarzelle enthalten (Wolfram, OZ = 74).

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt $\mu = 262{,}15 \left[cm^{-1}\right]$ bei einem Massenabsorptionskoeffizienten von $\mu / \varsigma = 172 \left[cm^2 g^{-1}\right]$ für Wolfram (jeweils für $Cu_{K\alpha}$-Strahlung, $\lambda = 1{,}5405 \left[Å\right]$) (171).

4.3.2. Veränderung der Gitterkonstanten

Nach Beendigung der Intensitätsmessung der Äquatorschicht wurden die Gitterkonstanten noch einmal vermessen. Es stellt sich heraus, daß die Parameter jetzt etwas andere Werte hatten, eine Veränderung, die bei Filmmethoden nicht zu registrieren wäre. Es erfolgte

die Berechnung eines ELS mit neuen Daten, damit das genaue Anfahren der Reflexe gewährleistet war. Nach Abständen etwa gleicher Strahlungsbelastung wurde nun die Gitterkonstantenbestimmung jedesmal wiederholt und zwar jeweils durch Erstellung von Reflexprofilen im Θ-scan-Verfahren mit Hundertstelgradschritten (niedrig-, mittel- und hochindizierte Reflexe für jeden Parameter, ω-scan für α^* und β^*). Hierzu wurde jeweils für die Messung aller Gitterkonstanten ein Programmlochstreifen im Gerätecode angefertigt.

Da aufgrund von elektronischen und mechanischen Mängeln des AED's die Messungen an einer ersten Einkristallkugel (d = 0,011 [cm]) nach dem Durchlauf von vier Schichten abgebrochen werden mußten und, um einen einheitlichen Datensatz zu erhalten mit einer neuen Kugel wiederholt wurden, ließen sich die Parameterveränderungen nach gleichen Strahlungsbelastungen vergleichen. Es zeigte sich, daß sie reproduziert wurden. Die Achse a wurde stetig größer, c stetig kleiner und b blieb etwa gleich. Die Winkel β und γ wurden stetig kleiner, α nahm zuerst zu und dann weniger stark wieder ab. Die größten Abweichungen vom Mittelwert waren dabei für: a = $\pm$ 0,074 [Å], b = $\pm$ 0,007 [Å], c = $\pm$ 0,026 [Å], α = $\pm$ 0,06 [Grad], β = $\pm$ 0,13 [Grad], γ = $\pm$ 0,18 [Grad]. Eine Berechnung der mittleren Fehler

$$F_m = \left(\frac{\sum (f^2)}{n(n-1)}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(G 28)}$$

ergab die angegebenen Werte (s. Kap.4.3.1.). Die Fehler sind nicht größer als die üblicherweise mit Filmmethoden ermittelten. Es zeigte sich auch bei der Strukturberechnung, daß sie keinen Einfluß auf die Genauigkeit von Atomkoordinaten und Bindungslängen hatten. Die Messung der Intensitäten erfolgte jeweils mit den gerade ermittelten genauen Daten (ELS). Die Fehlerberechnung basierte auf neun Werten pro Parameter, die wiederum aus je fünf Meßwerten errechnet wurden, wobei die Meßfehler der einzelnen gemessenen Winkel jeweils $\leq$ ein Hundertstel Grad und die der Achsen $\leq$ ein Tausendstel Ångström waren.

Wahrscheinlich kommen derartige Gitterkonstantenveränderungen (wenn auch vielleicht in geringerem Ausmaß) öfter vor, ohne daß sie bemerkt werden. Besonders bei Filmmethoden könnten sie unentdeckt bleiben. Auch auf dem AED muß das Reflexprofil nicht unbedingt symmetrisch sein; wichtig ist vor allem, daß $I_1 + I_3 = I_5$ ist, was auch, je nach gewählten Flankenstrecken, mit etwas ungenauen Gitterdaten erreicht werden kann. Eine mögliche Ursache, "Ausheilung" erlittener Gitterveränderungen beim Kugelschleifen durch die Röntgenstrahlung konnte nicht untersucht werden, da die Möglichkeit der Reflexprofilaufzeichnung mittels Θ-scan

- außerhalb des ELS - wegen defekter Fahrstreckensteuerung des AED nicht mehr gegeben war. Man hätte sonst die Gitterkonstanten eines ungeschliffenen Einkristalls nach entsprechenden Strahlungsbelastungen unter den gleichen Bedingungen gemessen. Das Anfahren von Reflexmaximas per Hand hätte nicht die vergleichbare Genauigkeit der Reflexprofilausmessungen ergeben.

Denkbar wäre auch, unter der Einwirkung der Röntgenstrahlung, eine gewisse Verschiebung der Kationen und der in sie eingebetteten Anionen gegeneinander, wobei ein energiereicherer Zustand entsteht, der metastabil erhalten bleibt.

Wahrscheinlich sind diese Gitterkonstantenveränderungen jedoch eine Vorstufe zu den Störungen der Gitterordnung durch Röntgenstrahlung, wie sie von G. Henning und A. Hüllen (96) angegeben werden (Unscharfwerden von Rückstrahlinterferenzen).

4.3.3. Messung der Intensitäten

Es wurden ELS berechnet, die nach der Messung von zehn Reflexen jeweils eine Nullpunktskontrolle und die Fünf-Wert-Messung des Referenzreflexes Nummer eins, 5 0 0, vorsahen. Nach vierzig Reflexen erfolgte die Kontrolle beider Referenzreflexe (Nummer zwei, 0 3 0) und deren Halbblendenkontrollen. Gemessen wurde

von $\Theta = 4{,}5$ [Grad] (apparativ bedingt) bis $\Theta = 55$ [Grad] entsprechend $\sin\Theta/\lambda = 0{,}0534$ [Å^{-1}] bis $0{,}5319$ [Å^{-1}].
Als äußerste Grenzen für die h, k, l -Werte wurden bestimmt:

	h	k	l
von	-20	-11	0
bis	20	11	12

Die Reflexe wurden in 13 Schichten senkrecht zur c-Achse vermessen, wobei der Äquator, l = 0, die erste und die Reflexe mit l = 12 die letzte Schicht darstellten. Es zeigte sich bei der Messung, daß die obere Grenze für $\sin\Theta/\lambda$ nicht zu groß gewählt war, da noch genügend Reflexe auch oberhalb $0{,}5$ [Å^{-1}] als beobachtet eingestuft sind.

Aufgrund der Ausmessung mehrerer Reflexprofile (Rundblende) ergaben sich für die Bestimmung der Flankenstrecken die folgenden Gleichungen:

$$\Delta\Theta = a + b \tan\Theta \qquad \text{(G 29)}$$
$$\Delta\Theta_1 = 0{,}40 + 0{,}20 \tan\Theta$$
$$\Delta\Theta_2 = 0{,}45 + 0{,}23 \tan\Theta$$

Die Summe der b-Werte stimmt gut mit Literaturangaben überein (174). Als Höchstmeßzeit pro Hundertstel Grad

Meßschritt wurden 0,6 [sec] gewählt.

Auf diese Weise gelangten 6081 Reflexe zur Messung, wovon 1442 als unbeobachtet eingestuft wurden, da sich bei Ihnen Intensitäten ergaben, die kleiner als die Fehler σ_I waren. Statt der gefundenen Werte wurden die Beträge der Fehler σ_I verwendet. Für 422 von den unbeobachteten Reflexen wurde später ein $F_c > F_{min}$ berechnet.

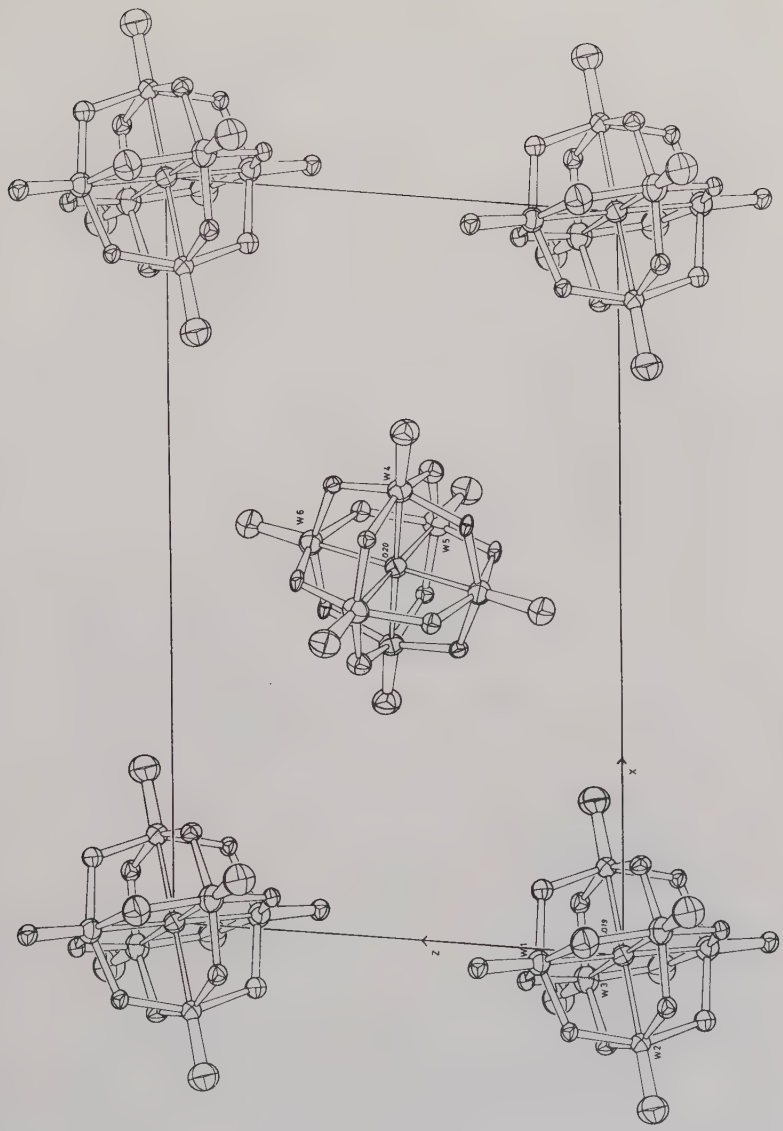
Die Reflexe -511, -729 und -529 wurden aus dem Datensatz aussortiert, weil sie, bedingt durch mechanische Übertragungsfehler, unkorrekte Werte aufwiesen. Der Reflex 200 wies die größte gemessene Intensität auf. Hier wurde es notwendig, ein Schwächungsfilter in den Strahlungsgang zwischenzuschalten.

4.4. Die Bestimmung der Struktur des Tetrabutylammonium(1:6)-Wolframats

Die notwendigen Rechnungen wurden mit Hilfe der Programme "X-Ray 63", "X-Ray 67" und "R-Ray 72" (175, 176,177) an der IBM 360 des Lehrstuhls für Informatik (TU Berlin), dem Rechner der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (FU Berlin, Typen: CDC 6600 und CDC CYBER 72) durchgeführt. Vorlagen für Strukturzeichnungen wurden mit dem Programm "ORTEP" (178) am Großrechenzentrum für die Wissenschaft in Berlin berechnet und angefertigt (GRZ, Typ: Telefunken TR 440).

Die X-Ray-Programme sind in Unterprogramme unterteilt. Mit "DATRDN" wurden aus den gemessenen Intensitäten die relativen Strukturfaktoren berechnet. Dazu waren neben den Reflexkarten folgende Eingaben notwendig: die Zelldaten, λ, μ, Zahl der Elektronen, Werte zur Korrektur der anomalen Dispersion (181,182) usw. Die Atomfaktorkurven wurden den International Tables (177), den Angaben von D. T. Cromer und J. T. Waber (179) und H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillmann

Abb. 12 Lage der Anionen in der Elementarzelle, x, z-Ebene; die y-Achse befindet sich senkrecht unterhalb der Zeichenebene


W4
W6
W5
.020
x
z
W1
.019
W3
W2

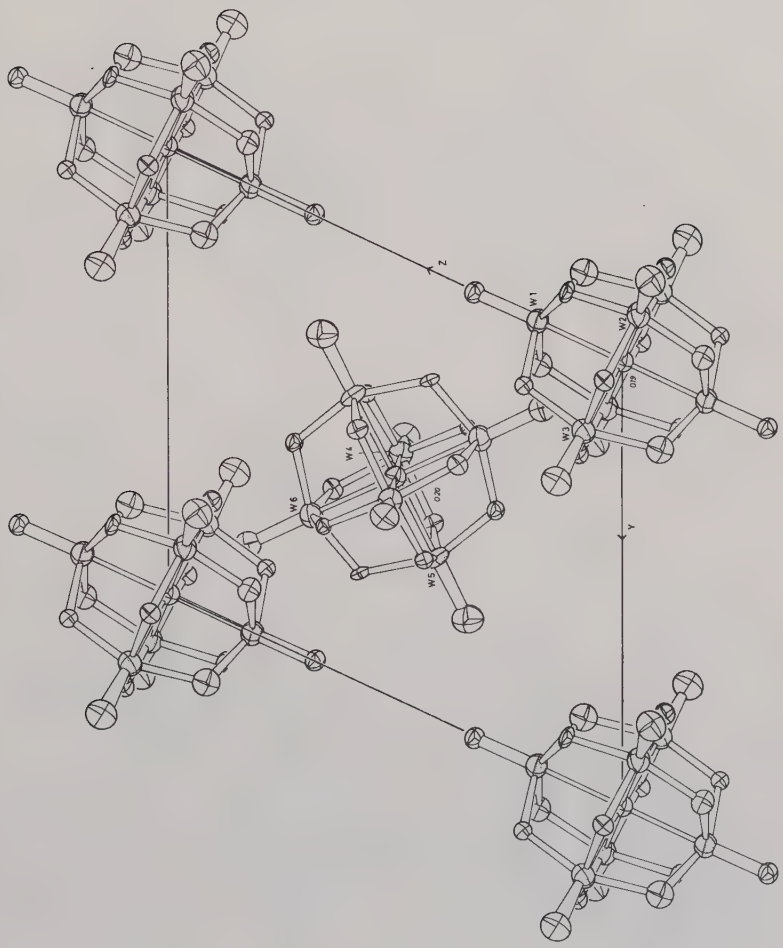
(180) entnommen. Die Werte für W^{4+} wurden interpoliert und für Sauerstoff die Werte für O^- (9 Elektronen) eingesetzt. Die L·P-Korrektur erfolgte nach Gleichung (G 19). Zur Berechnung der Absorption wurden den Reflexen jeder Schicht die Absorptionsfaktoren A^* von null bis neunzig Grad (Θ, in Fünf-Grad-Schritten) vorangestellt. Die Zwischenwerte werden vom Programm (Eingabe: ABSORB, später ABSBON) interpoliert. Es handelte sich um Werte zwischen 6,62 und 4,57. Die Absorptionskorrektur wurde erst eingeführt, nachdem die Wolframatompositionen dieser Rechnung gesichert waren und der R-Wert unter 40% lag.

Das Unterprogramm "DATFIX" liefert eine Skalierung und die Bestimmung eines allgemeinen, isotropen Temperaturfaktors (Angleichung der Intensitätsmeßwerte an die absoluten Intensitätswerte). Außerdem werden die normierten Strukturfaktoren berechnet:

$$E = k \cdot F_{hkl} \cdot \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \cdot (\Sigma f_n^{\,2})^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(G 30)}$$

k = Skalierungsfaktor

Abb. 13 Lage der Anionen in der Elementarzelle y, z-Ebene; die x-Achse befindet sich senkrecht unter der Zeichenebene


Z
W1
W2
O19
W3
W4
W6
O20
W5
Y

ε = Gewichtungsfaktor (abhängig von Achsauslöschungen)

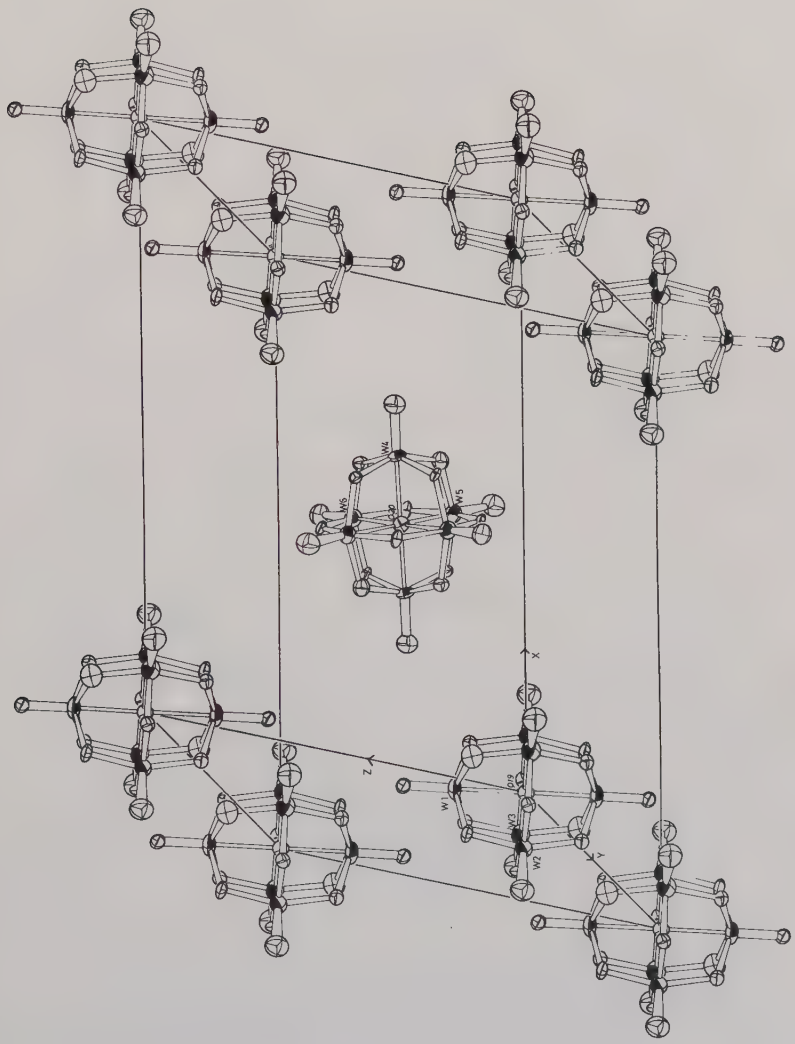
Aufgrund statistischer Berechnungen ergibt sich, daß die Durchschnittswerte von E und E^2-1 für zentrosymmetrische und nichtzentrosymmetrische Strukturen unterschiedliche Werte haben, wobei die Mittelwerte von $E^2 = 1$ sein und von E^2-1 ein Minimum erreichen sollen.

Theorie	ε	E^2	E^2-1
zentrosymmetrische Struktur	0,798	1,0	0,968
nicht " " "	0,886	1,0	0,736
Berechnung			
mit Meßwerten	0,774	1,0	1,047

Die Berechnung bedeutet eine große Wahrscheinlichkeit für die Annahme der Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Bestimmung der Phasen reduziert sich dadurch auf die Werte ± 1.

Mit dem Programmteil "FOURR" wurde eine dreidimensionale Pattersonsynthese berechnet. Da Wolframpositionen aus den Rechnungen von G. Henning und A. Hüllen (96)

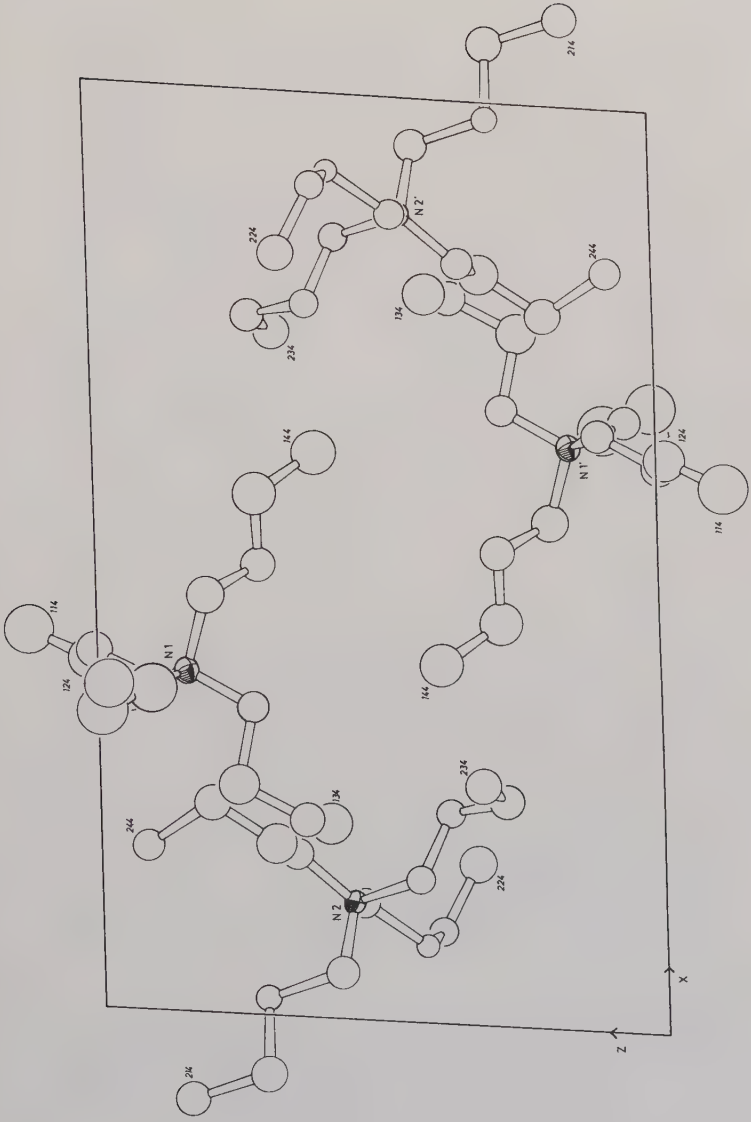
Abb. 14 Lage der Anionen in der Elementarzelle


W4
W6
W5
X
Z
W1
D19
W3
W2
Y

bekannt sind, war die Deutung der stärksten Maxima leicht möglich und brachte eine Bestätigung für den von den Autoren angegebenen Aufbau des Wolframgerüstes. Es konnte auch nach Umindizierung der Wolframparameter (96) eine Berechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gestartet werden, die zu einem Zuverlässigkeitsindex von unter 40% führte (d. h. die eingegebene Teilstruktur nähert sich wahrscheinlich den richtigen Werten).

Das benutzte Unterprogramm "ORFLS" (später "BLOKLS", blockdiagonal L. SQ., und "CRYLSQ") erlaubt zur Verfeinerung die Freigabe von Skalafaktoren, Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren. Im ersten Zyklus wurden die Skalafaktoren, die den 13 gemessenen Schichten zugeordnet waren (am Referenzreflex abgeschätzte Ausgangswerte von 1 bis 1,107), verfeinert. Dies führte zu einem R-Wert von 45%. Weitere 3 Zyklen und Hinzunahme der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der 6 unabhängigen Wolframatome und der Absorptionskorrektur ergab einen R-Wert von 18,9%. Hierbei wurde der ganze Datensatz verwendet.

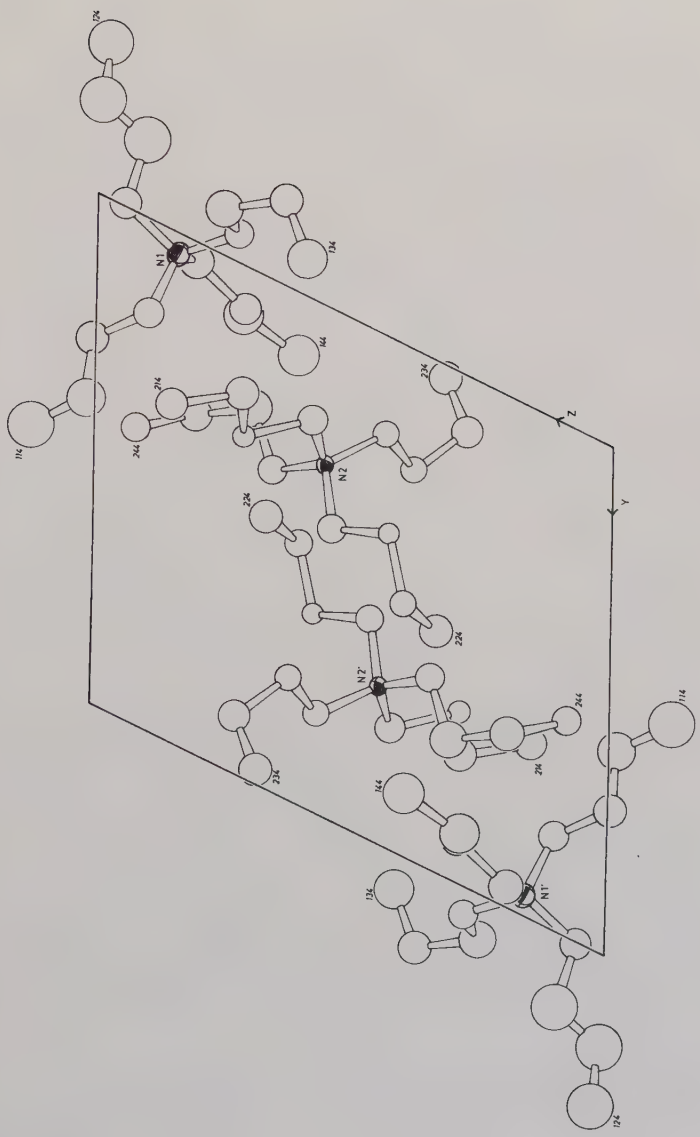
Abb. 15 Lage der Kationen in der Elementarzelle, x,z-Ebene; die y-Achse befindet sich senkrecht unterhalb der Zeichenebene



Beim nächsten Schritt konnte eine Differenzfouriersynthese berechnet werden ("FOURR"). Das Ergebnis sind "E-Maps", Elektronendichtekarten als parallele Schnitte durch die Elementarzelle. In ihnen ließen sich die Sauerstoffatome auffinden. Sie nehmen Positionen ein, die verzerrt oktaedrisch um die Wolframpositionen verteilt sind. Mit diesen Parametern zusätzlich (als Temperaturfaktor für die Sauerstoffatome wird ein Wert von $B = 3{,}5\ [\text{Å}^2]$ gewählt) führte eine "least-squares"-Verfeinerung zu einem Wert von $R = 13{,}6\ \%$. Da zwei Sauerstoffatome (O19 und O20) spezielle Lagen (0,0,0 und 1/2,1/2,1/2) besetzen, unterbleibt bei ihnen die Freigabe der Ortsparameter.

Zur Suche der Kohlenstoffatome wurde anschließend erneut eine Differenzfouriersynthese und zusätzlich mit dem Unterprogramm "PEKPIK" gerechnet. "PEKPIK" berechnet nach entsprechender Angabe von Grenzen die Koordinaten der größten Maxima in der "E-Map". Es traten eine ganz Reihe von Restmaximas etwa in Höhe der Sauerstoffatomelektronendichte neben den Positionen der rechnerisch entfernten Wolframatome auf, die keinen

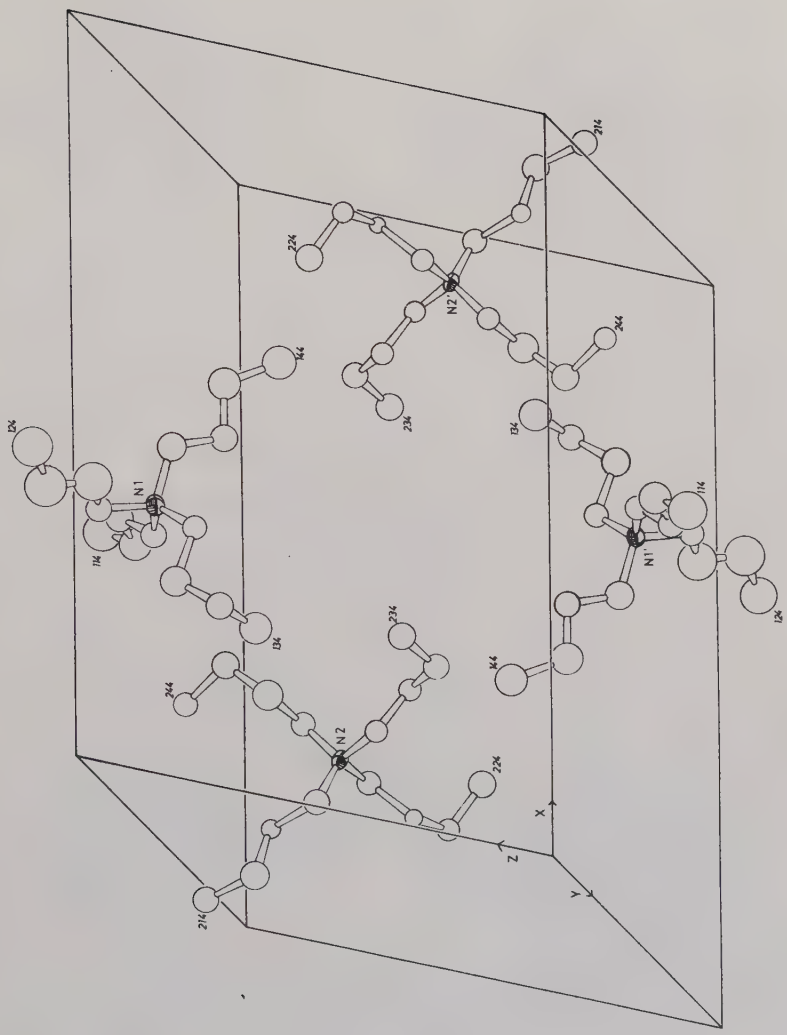
Abb. 16 Lage der Kationen in der Elementarzelle, y, z-Ebene; die x-Achse befindet sich senkrecht unterhalb der Zeichenebene


N1
N2
N2'
N1'
Z
Y

chemischen Sinn ergaben. Die Ursache war in der bis jetzt noch nicht vorgenommenen Berücksichtigung der Anisotropie der Temperaturschwingung der Wolframatome zu suchen. Die höchsten Peaks, die Atomen zugeordnet werden konnten, waren die der zwei Stickstoffatome. Nachfolgend konnten auch die meisten Kohlenstoffatome identifiziert werden. Zur Unterstützung der Suche wurden schichtweise auf durchsichtige Plexiglasplatten Linien gleicher Elektronendichteverteilung gezeichnet, sodaß ein räumliches Bild entstand. Mit einer nach weiterer Verfeinerung neu berechneten "E-Map" gelang es alle 32 Kohlenstoffatome zu lokalisieren, wenn auch mit unterschiedlicher Deutlichkeit. Die Berechnung mit den Positionen der gefundenen Stickstoff- und Kohlenstoffatome und den isotropen Temperaturfaktoren ergab R = 10,7 %. Durch Berücksichtigung der anisotropen Temperaturschwingungen der Wolframatome (die Parameter der Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden nicht zur Verfeinerung freigegeben) sank der R-Wert auf 8,1 %.

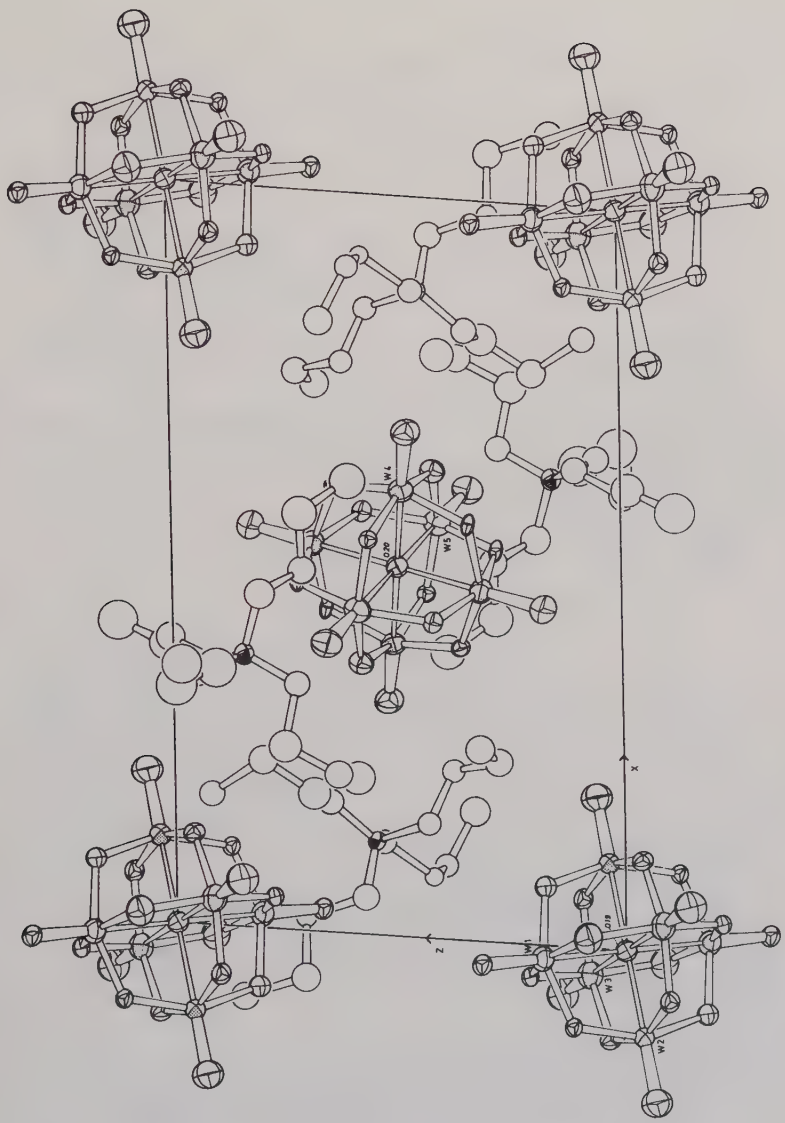
Ein erster Rechenzyklus, der die anisotropen Temperaturfaktoren und die Ortskoordinaten der Sauerstoff- und Stickstoffatome in die Verfeinerung einbezog, wo-

Abb. 17 Lage der Kationen in der Elementarzelle


N1
N1'
N2
N2'
X
Y
Z

bei eine gewisse Berücksichtigung der Extinktion durch das Auslassen einiger Reflexe vorgenommen wurde, gelangte zu einer Übereinstimmung der beobachteten mit den gemessenen Strukturfaktoren von R = 6,6 %. Fünfzehn Reflexe, die niedrig indiziert waren, sehr hohe F_o-, F_c-Werte und eine hohe negative Differenz Delta F aufwiesen, wurden mit Hilfe des Unterprogramms "MODIFY" vom Datensatz ausgenommen. Dieser etwas grobe Eingriff in das Datenmaterial - die zur Rechnung nicht berücksichtigten Reflexe tragen gerade relativ viel zur Struktur bei - wurde im weiteren Verlauf der Verfeinerung durch eine generelle Berücksichtigung der Extinktion ersetzt. Im Programm "X-Ray 72" werden bei der Absorptionskorrektur (Kugel) mittlere Weglängen des Röntgenstrahls durch den Kristall berechnet, auf die im Programmteil "CRYLSQ" zurückgegriffen werden kann. Es konnte ein allgemeiner, isotroper Extinktionsfaktor berechnet werden, der kaum eine Veränderung für die Ortskoordinaten der Atome bewirkte, jedoch mit den Temperaturfaktoren korrelierte. Das bedeutete nach der Verfeinerung mehr "Wahrheitsge-

Abb. 18 Elementarzelle mit Anionen und Kationen; x,z-Ebene, y-Achse senkrecht unterhalb der Zeichenebene


W4
W5
O20
W1
W3
W2
O19
x
z

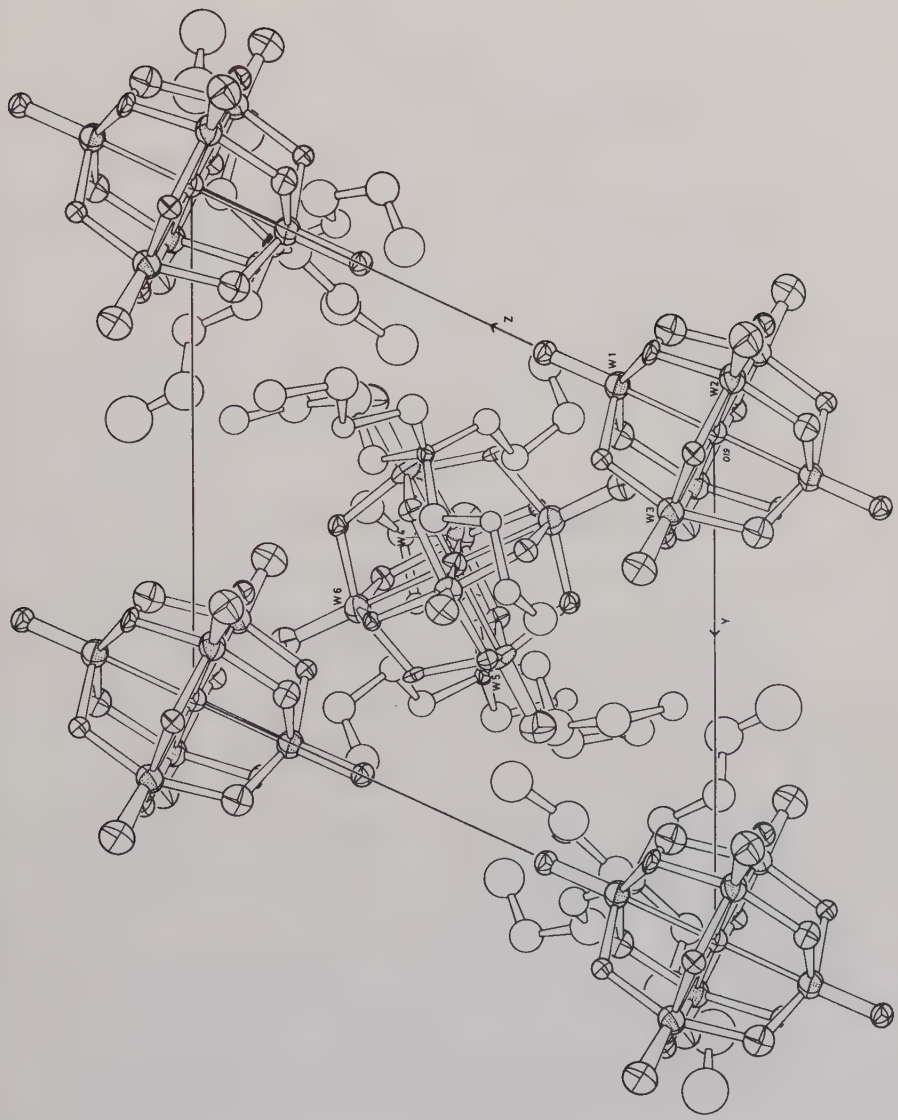
halt" für die Temperaturfaktoren, d. h. bei Unterlassung der Extinktionskorrektur würden deren Zahlenwerte Anteile enthalten, die nur scheinbar von Temperaturschwingungen herrühren.

Im weiteren Verlauf der Rechnung werden dann alternierend Koordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren für Wolfram, Sauerstoff und Stickstoff, sowie Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Kohlenstoff jeweils zusammen mit den Skalafaktoren verfeinert. Die letzten Berechnungszyklen ergaben schließlich bei gleichzeitiger Freigabe aller genannten Parameter und des Extinktionsfaktors einen Zuverlässigkeitsindex von:

$$R_{(konv.)} = 4{,}6\ \%$$

Von 6 Wolframatomen (Tabelle 1 und 2), 20 Sauerstoffatomen (O19 und O20 mit der Multiplizität 0,5, nur U_{ij}) (Tabelle 1 und 2), 2 Stickstoffatomen (Tabelle 1 und 2), 32 Kohlenstoffatomen (Tabelle 3) die zur asymmetrischen Einheit gehören, wurden einschließlich Skalafaktoren und Extinktionsfaktor 388 Parameter in 5 Blökken verfeinert. Die Skalafaktoren lagen ansteigend

Abb. 19 Elementarzelle mit Anionen und Kationen; y, z-Ebene, x-Achse senkrecht unterhalb der Zeichenebene


Z
W1
W2
O19
W3
Y
W4
W6
W5

zwischen den Werten 1,923(7) für den Äquator und 2,39(8) für die zwölfte Schicht. Der isotrope Extinktionskoeffizient hatte einen Wert von 0,0658(17) angenommen (die Angaben in Klammern sind die Fehler, bezogen auf die letzten Stellen). Eine nichtdurchgeführte Extinktionskorrektur bedeutete neben der Verschlechterung der Temperaturfaktoren bei diesem Grad der Verfeinerung eine Erhöhung des R-Wertes um 0,25%. Die Freigabe der Parameter für die anomale Dispersion ergab keine sinnvolle Verbesserung, sodaß die Ausgangseingaben von -6,0 ($\Delta f'$, Realanteil) und 5,3 ($\Delta f''$, Imaginäranteil (181,182) beibehalten wurden.

Oft ist es günstig, neben der Verfeinerung von Skalafaktoren eine Gewichtung der Reflexe vorzunehmen. Hierzu wurde Gleichung (G 14a) verwendet, $w = 1/\sigma_F$, wobei σ_F der Fehler der beobachteten Strukturfaktoren F_o ist und mit den Gleichungen (G 14a) und (G 7) von dem Fehler der Intensität abhängt. Es ist auch die Annahme von Parabel- oder Hyperbelfunktionen für σ_F möglich. In jedem Fall soll, bei nicht zu ungleichmäßiger Streuung der Reflexe, erreicht werden, daß Durchschnittswerte der gewichteten Quadrate von ($|F_o|$ - $|F_c|$), aufgetragen gegen Größen von F_o, kein größeres Verhältnis als 1:2 aufweisen. Dies ließ sich durch die vorgenommene Gewichtung erreichen. Dazu wurden mit den Unterpro-

grammen "DATRDN", "LOADAT" (Eingabe der Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, der Multiplizität usw.) und "FC" Strukturfaktoren und in "WTLSSQ" eine Aufstellung $\overline{w}(\Delta F)^2$: F_o berechnet.

Die Berechnung des gewichteten R-Wertes Rw (G 14) ergab gegenüber dem konventionellen R-Wert von R = 4,6% eine Verschlechterung von 0,2%, Rw = 4,8%. Die Lageparameter der Atome erfuhren keine Veränderung. Bei den Bindungslängen ergab sich insgesamt eine geringe nicht signifikante Verkleinerung der Standardabweichungen.

Das nachstehende Datenmaterial bezieht sich auf Berechnungen ohne Gewichtung. Die Tabellen 1 bis 3 enthalten Atomkoordinaten, isotrope und gegebenenfalls anisotrope Temperaturfaktoren aller Atome, ausgenommen der Wasserstoffatome. Die Bezeichnung der Wolfram- und Sauerstoffatome folgt der Benennung durch G. Henning und A. Hüllen (96). Eine Aufstellung der mit diesen Parametern berechneten Strukturfaktoren F_c befindet sich zusammen mit den beobachteten Strukturfaktoren F_o in Tabelle 27 (s. Anhang).

Die Abbildungen 12 bis 20 zeigen die Aufenthaltsorte der Wolfram- und Sauerstoffatome der Anionen und der Stickstoff- und Kohlenstoffatome der Kationen aus verschiedenen Blickrichtungen getrennt und vereinigt

in der Elementarzelle. Die Ausdehnung der Rotationsellipsoide sind ein Maß für die anisotrope und isotrope Temperaturschwingung der Atome. Die Besetzung der Anionenlagen in der Elementarzelle ist vollständig, während die Paraffinreste derjenigen Tetrabutylammoniumionen, deren Stickstoffatom sich in Nachbarzellen befindet, nicht eingezeichnet sind. Die Bilder sind nach Plotterzeichnungen, die durch das Rechenprogramm "ORTEP" (178) berechnet wurden, angefertigt worden.

Abb. 20 Räumliche Verteilung der Hexawolframat- und der Tetrabutylammoniumionen in der Elementarzelle

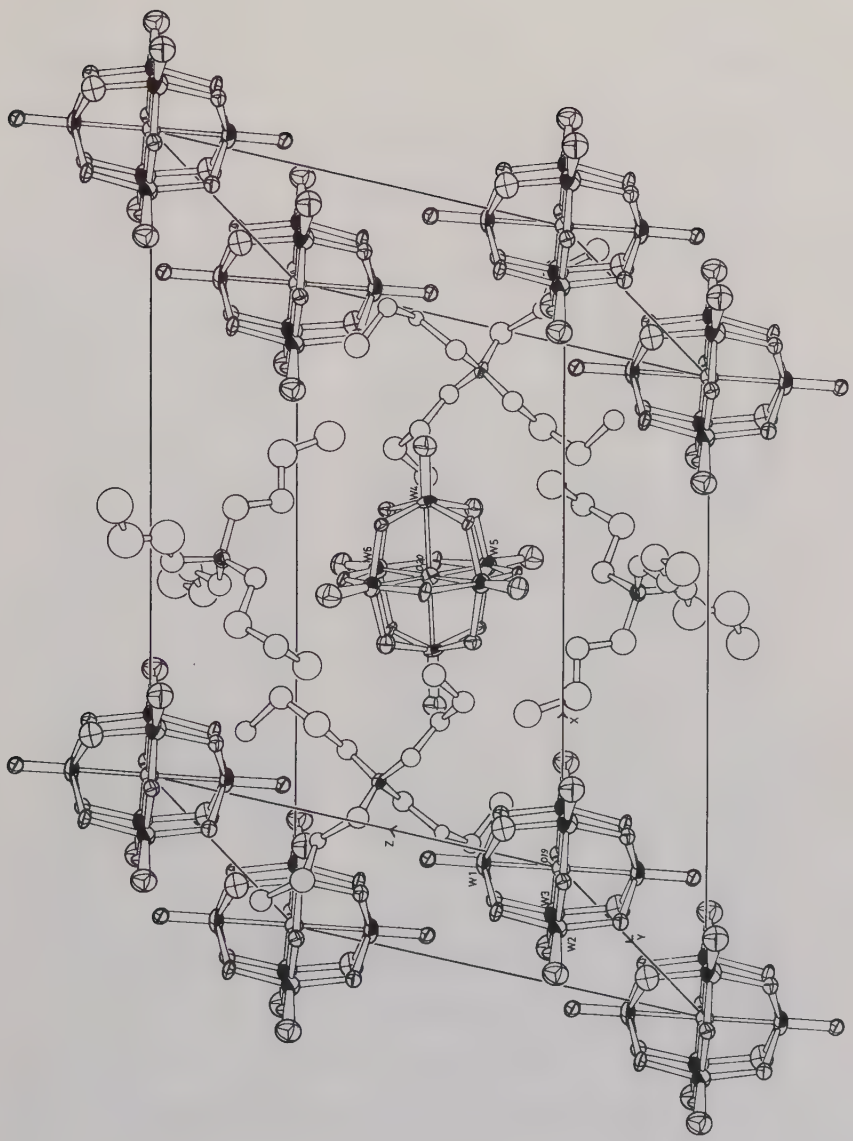

W1
W2
W3
W4
W5
W6
X
Y
Z

Tabelle 1

Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren $U \cdot 10^3 \left[\text{Å}^2\right]$, (G 25) der Wolfram-, Sauerstoff- und Stickstoffatome.*

	x	y	z	$U \cdot 10^3 \left[\text{Å}^2\right]$
W 1	0,98147(5)	0,99988(9)	0,18700(8)	36,0(06)
2	0,88277(5)	0,87930(9)	0,96386(9)	37,0(06)
3	0,96355(5)	0,19663(9)	0,08423(9)	40,7(06)
4	0,60421(5)	0,44248(9)	0,48852(9)	31,5(06)
5	0,56283(5)	0,63870(9)	0,40867(9)	35,7(11)
6	0,52529(5)	0,67483(9)	0,68633(8)	35,7(06)
O 1	0,9864(08)	0,1597(12)	0,9167(11)	62(4)
2	0,9365(09)	0,3365(16)	0,1443(15)	85(5)
3	0,9683(08)	0,0037(14)	0,3251(12)	67(4)
4	0,9563(06)	0,1601(12)	0,2186(11)	48(3)
5	0,8906(07)	0,9034(13)	0,1223(10)	53(4)
6	0,8769(07)	0,0613(13)	0,0393(12)	54(4)
7	0,7971(07)	0,7925(16)	0,9383(14)	76(5)
8	0,9340(07)	0,7475(13)	0,9043(12)	60(4)
9	0,9188(07)	0,9046(13)	0,8206(11)	53(3)
10	0,6808(07)	0,4015(14)	0,4773(14)	65(4)
11	0,6337(06)	0,5657(12)	0,4170(11)	49(3)
12	0,6104(09)	0,7412(17)	0,3427(17)	90(5)
13	0,5343(07)	0,3439(13)	0,5629(12)	54(4)
14	0,5435(09)	0,8048(14)	0,8212(13)	78(5)
15	0,6050(06)	0,5934(12)	0,6380(11)	48(3)
16	0,5721(07)	0,7525(12)	0,5776(12)	51(3)
17	0,5627(07)	0,3131(11)	0,3413(11)	47(3)
18	0,5294(07)	0,4697(13)	0,2778(11)	51(3)
19	0,0	0,0	0,0	36(4)
20	0,5	0,5	0,5	39(4)
N 1	0,3684(09)	0,0419(17)	0,8433(15)	60(5)
2	0,1270(08)	0,3093(14)	0,5552(13)	48(4)

U-Werte vor Berücksichtigung anisotroper Temperaturschwingungen, U_{ij}-Werte in Tabelle 2

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an und beziehen sich in allen Tabellen auf die jeweils letzten Stellen.

Tabelle 2

Anisotrope Temperaturfaktoren der Wolfram- und Sauerstoffatome; für die Temperaturfaktoren U_{ij} gelten die Gleichungen (G 25) und (G 26); sie sind für Wolfram mit dem Faktor 10^4, Sauerstoff und Stickstoff mit 10^3 multipliziert.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W 1	566(06)	540(06)	362(14)	55(04)	-59(04)	197(04)
2	418(05)	574(06)	446(13)	16(04)	-62(04)	157(05)
3	663(06)	454(06)	508(14)	177(05)	-48(05)	133(05)
4	427(05)	513(06)	556(14)	206(04)	-47(04)	230(05)
5	520(06)	556(06)	583(14)	140(04)	16(05)	373(05)
6	579(06)	497(06)	415(14)	186(04)	-98(04)	109(04)
O 1	101(11)	46(08)	39(08)	3(08)	-9(08)	25(07)
2	107(13)	72(11)	89(12)	45(10)	-19(10)	14(09)
3	79(10)	62(09)	54(09)	7(08)	-8(08)	25(08)
4	50(07)	47(07)	41(07)	9(06)	3(06)	17(06)
5	55(08)	70(09)	32(07)	16(07)	1(06)	21(07)
6	49(08)	59(09)	60(09)	17(07)	-10(07)	17(07)
7	53(09)	92(12)	71(11)	2(08)	-7(07)	28(09)
8	65(09)	55(09)	46(08)	-4(07)	-4(07)	15(07)
9	51(08)	71(09)	42(08)	14(07)	-4(06)	23(07)
10	57(09)	67(10)	86(11)	25(08)	-6(08)	23(09)
11	51(08)	55(08)	55(08)	11(06)	5(06)	31(07)
12	78(11)	95(13)	132(16)	-2(10)	12(11)	86(12)
13	59(08)	59(09)	66(09)	18(07)	-9(07)	33(07)
14	114(13)	61(10)	48(09)	29(09)	-22(09)	-13(08)
15	48(08)	53(08)	52(08)	7(06)	-13(06)	21(07)
16	50(08)	52(08)	69(10)	8(07)	-6(07)	31(07)
17	62(08)	38(07)	42(08)	18(06)	0(06)	7(06)
18	64(09)	66(09)	43(08)	26(07)	-9(07)	25(07)
19	65(11)	11(07)	31(09)	2(07)	-8(08)	4(07)
20	40(09)	52(11)	29(09)	16(08)	2(07)	16(08)
N 1	83(12)	67(11)	55(11)	40(10)	3(09)	29(09)
2	55(10)	46(09)	45(10)	16(08)	-11(08)	6(08)

Tabelle 3

Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren $U \cdot 10^3 [Å^2]$ der Kohlenstoffatome.

	x	y	z	$U \cdot 10^3 [Å^2]$
C 111	0,3566(13)	0,1759(24)	0,8880(23)	76(07)
112	0,3894(16)	0,2819(29)	-0,0043(28)	103(09)
113	0,3709(17)	0,4132(33)	0,0255(31)	111(10)
114	0,6147(28)	0,4837(53)	0,8535(50)	190(21)
121	0,6594(15)	0,0051(28)	0,0531(27)	91(08)
122	0,6538(21)	0,1457(40)	0,0863(39)	142(14)
123	0,6735(27)	0,1759(52)	0,9930(50)	190(20)
124	0,6515(20)	0,3037(38)	0,0236(35)	138(13)
131	0,6685(13)	0,0518(24)	0,2720(23)	77(07)
132	0,7506(17)	0,0939(32)	0,2515(30)	112(10)
133	0,7844(16)	0,1687(30)	0,3733(28)	99(09)
134	0,7874(17)	0,0764(32)	0,4165(30)	110(10)
141	0,4489(15)	0,0440(27)	0,8184(26)	90(08)
142	0,4870(15)	0,0920(27)	0,7223(26)	92(08)
143	0,5657(16)	0,0913(29)	0,7073(28)	98(09)
144	0,6066(16)	0,1241(29)	0,6095(28)	96(09)
211	0,0494(11)	0,2432(20)	0,5877(19)	55(05)
212	0,0174(12)	0,3334(22)	0,7082(21)	65(06)
213	0,9377(12)	0,2574(23)	0,7210(22)	71(06)
214	0,9003(16)	0,3383(29)	0,8459(28)	98(09)
221	0,1292(11)	0,4258(20)	0,5278(20)	56(06)
222	0,0830(12)	0,3863(22)	0,4271(21)	65(06)
223	0,8976(13)	0,4916(24)	0,6071(23)	74(07)
224	0,8245(14)	0,4713(25)	0,6723(24)	82(07)
231	0,1516(10)	0,1979(18)	0,4416(18)	49(05)
232	0,2268(11)	0,2369(20)	0,3843(20)	58(06)
233	0,2455(13)	0,1096(25)	0,2800(23)	77(07)
234	0,2579(16)	0,0222(29)	0,3232(28)	99(09)
241	0,1764(11)	0,3700(20)	0,6552(19)	56(06)
242	0,1862(12)	0,2697(22)	0,6918(21)	66(06)
243	0,2270(12)	0,3443(22)	0,8076(22)	66(06)
244	0,1806(13)	0,4222(25)	0,9175(24)	79(07)

Tabelle 4

Thermische Schwingungsellipsoide der Wolframatome; R1 bis R3 geben die Wurzeln aus den mittleren Quadraten der Auslenkungen entlang der drei Hauptachsen R der thermischen Schwingungsellipsoide in $[\mathring{A}] \cdot 10^4$ an. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm "ORFFE" (184).

	R1	R2	R3
W1	1332	1908	2267
W2	1552	1727	2373
W3	1686	2010	2242
W4	1347	1884	2028
W5	1379	1974	2210
W6	1501	1873	2221

Tabelle 5

Hier sind die Winkel [Grad] der Hauptachsen R der thermischen Schwingungsellipsoide gegenüber einem karthesischen Achssystem I1 bis I3 aufgeführt: I1 || (W1...W1'), I2 || (W1...W1') x (W2...W2'), I3 || (W2...W2') für das Anion (O19) und I1 || (W4...W4'), I2 || (W4...W4') x (W5...W5'), I3 || (W5...W5') für das Anion (O20). (Vom karthesischen Achssystem zu den Hauptachsen im Uhrzeigersinn)

	W1	W2	W3	W4	W5	W6
R1, I1	109	135	85	165	105	98
I2	116	70	68	87	79	19
I3	147	129	158	105	161	107
R2, I1	61	70	52	102	15	24
I2	147	127	45	139	85	77
I3	76	136	70	51	104	70
R3, I1	144	52	142	99	92	113
I2	110	44	53	49	12	77
I3	61	108	81	42	78	26

4.5. Beschreibung der Struktur

4.5.1. Allgemeine Beschreibung der Struktur

Mit ihrem Schwerpunkt befinden sich Oktaeder aus Wolframatomen an den Ecken 0,0,0 und im Mittelpunkt 1/2, 1/2,1/2 der Elementarzelle. Die Wolframatome stellen das Gerüst der Anionen dar. Sie sind ihrerseits jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Jedes dieser WO_6-Oktaeder ist über vier Kanten mit vier benachbarten WO_6-Oktaedern verbunden. Alle sechs WO_6-Oktaeder sind über eine gemeinsame Ecke im Zentrum des Anions miteinander verknüpft, sodaß dieses zentrale Sauerstoffatom (O_c) in bezug auf Wolfram die Koordinationszahl 6 aufweist.

Modelle der Anionen zeigen die Abbildungen 21, 22 und 23. Eine Darstellung der gefundenen Anionenstruktur mit Bindungslängen Wolfram - Sauerstoff und anisotropen Schwingungsellipsoiden geben die Abbildungen 24 und 25 wieder.

Die beiden unterschiedlichen Anionen, die entsprechend ihrer Lage in der Elementarzelle in ihrem Schwerpunkt ein Symmetriezentrum haben, sind gegeneinander verdreht (Abb. 12, 13 und 14). Die jeweiligen Verbindungslinien von unabhängigen Sauerstoffatomen freier Ecken und der durch Symmetrie erzeugten Sauerstoffatome (gleich Diagonalen der Wolframoktaeder) des Anions im

Ursprung (O19) und desjenigen im Zellmittelpunkt (O20) haben Winkelunterschiede von 45 [Grad] oder mehr, d. h. diese Richtungen stehen weitgehend auf "Lücke". Bei den Anionen einer Schicht sind diese Verbindungslinien endständiger Sauerstoffatome symmetriebedingt parallel, doch verlaufen sie in keiner der Achsenrichtungen. Dies bewirkt, daß die Sauerstoffatome freier Ecken zweier benachbarter Anionen weiter voneinander entfernt sind, als wenn deren Verbindungslinien jeweils auf einer Geraden liegen würden. Eine Erklärung hierfür wäre die elektrostatische Abstoßung gleichsinnig geladener Pole. Die Sauerstoffatome freier Ecken (O_t), die nur von einem Wolframatom koordiniert sind, ragen aus den annähernd kugeligen Anionen etwas heraus. Die - allerdings relativ geringe - negative Ladung der $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ionen ist hauptsächlich auf sie verteilt (190,29). Sicher wird die Ausrichtung der Anionen auch durch die sterischen Möglichkeiten der Einbettung in die zwischen den Anionen verteilten Tetrabutylammoniumionen verursacht sein (Abb. 18, 19 und 20). Diese üben ein gleichmäßiges positives elektrostatisches Kristallfeld aus, da die Träger der positiven Ladung, die Stickstoffatome, sich etwa gleichweit von allen angrenzenden Anionen entfernt befinden. Die tetraedrische Anordnung der ersten Kettenglieder um die zentralen Stickstoffatome und die vier gleichartigen Liganden verhindern

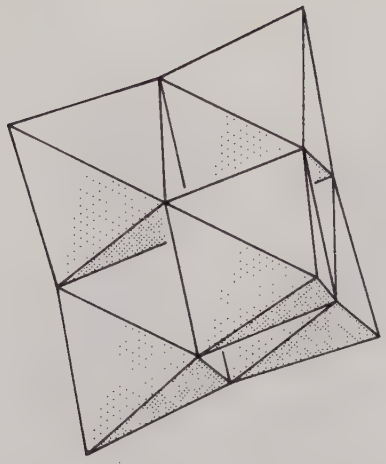


Abb. 21 Modell des Anions

Die Linien entsprechen Oktaederkanten und die Schnittpunkte den Mittelpunkten der Sauerstoffatome. Die Zeichnung zeigt damit deutlich den Aufbau des Hexawolframations aus Oktaedern, gibt aber nicht die Raumerfüllung durch die Sauerstoff- und Wolframatome wieder. Die Lage der Sauerstoffatome entsprechen den gefundenen Positionen. Die Wolframatome im Innern der Oktaeder sind nicht eingezeichnet.

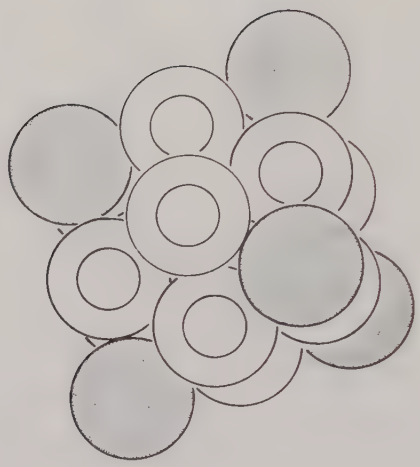


Abb. 22 Modellhafte Darstellung des $[W_6O_{19}]^{2-}$-Anions als Aufbau durch Ionen; kubisch dichteste Kugelpackung aus O^{2-}-Ionen; in den Oktaederlücken sitzen W^{6+}-Ionen; die Lage der Ionen entspricht den gefundenen Positionen. (Gepunktete Sauerstoffionen = O_t, mit einem Kreis versehene = O_b)

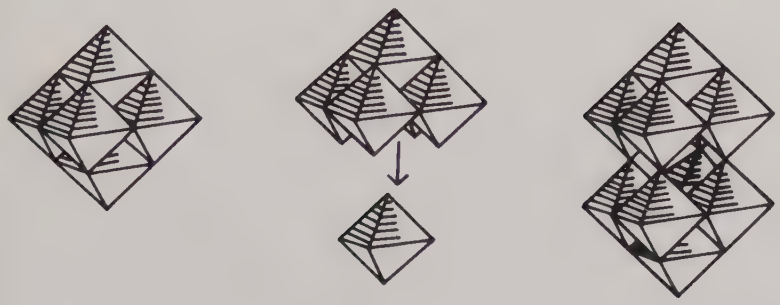


Abb. 23 Oktaedermodell (an den Ecken befinden sich Sauerstoffatome) des Hexawolframat- (linkes Modell) und des Dekawolframations (rechtes Modell). Das mittlere Modell zeigt erklärend die geometrischen Zusammenhänge, stellt jedoch keinen Übergangszustand dar.

eine einseitige, direkte Annäherung an die Anionen.

Idealisiert läßt sich das Anion als Ausschnitt aus der NaCl-Struktur (W statt Na, O statt Cl) oder als kubisch dichteste Kugelpackung von Sauerstoffatomen (Schichtfolge abc, abc usw.) auffassen, in deren oktaedrischen Hohlräumen sich die Wolframatome befinden (Symmetriegruppe O_h). Im Unterschied zu Oxiden, deren Einkristalle ein einziges großes Molekül darstellen und deren Sauerstoffatome im Innern homogene Bedingungen nach allen Seiten vorfinden, hat das $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ion dazu eine verhältnismäßig große Oberfläche, die für benachbarte Sauerstoffatome unterschiedliche, einseitige Krafteinwirkungen bedeutet (ausgenommen für das zentrale Sauerstoffatom). Es sind Sauerstoffatome mit 1-facher (endständige Sauerstoffatome, O_t), 2-facher (bindende Sauerstoffatome = kantenverbrückende Sauerstoffatome, O_b) und 6-facher (zentrales Sauerstoffatom, O_c) Wolframkoordination vorhanden. Die Coulombabstoßung zwischen den Wolframatomen bewirkt deren starke Versetzung weg vom Zentrum des Anions (191). Eine Verstärkung der Auslenkung tritt noch durch die erhöhte Bindungsordnung zwischen Wolframatomen und den endständigen Sauerstoffatomen ein. Diese große Verschiebung aus dem Mittelpunkt heraus bewirkt, daß die endständigen Sauerstoffatome, obwohl

zu ihnen die kürzesten Bindungen ausgebildet sind, noch aus den Kanten der idealisierten Struktur herausragen.

In Tabelle 6 sind die Versetzungen der Wolframatome aus den idealen Positionen, den Ebenen der vier jeweils nächsten kantenverbrückenden Sauerstoffatomen (O_b) angegeben, sowie die Abstände der O_c und O_t von diesen Ebenen. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm "LSQPL". Die Zahl unter den Sauerstoffatomen O_b gibt die Standardabweichung der jeweiligen Ebene aus vier O_b an.

Es resultieren stark verzerrte WO_6-Oktaeder, was sich besonders bei den Wolframatom - Sauerstoffatombindungslängen bemerkbar macht. D. L. Kepert (191) machte Aussagen über die Stabilität von Polyanionen aufgrund von Größe, Ladung und Winkel der Metallatome der entstandenen Oktaederverbände, wobei der Entstehungsvorgang außer Betracht bleibt. Nach diesen Kriterien ist die Existenz von Hexametallaten begünstigt, da nur 60 und 90 [Grad] M...M...M-Winkel auftreten, nicht jedoch die weniger vorteilhaften mit 120 und 180 [Grad]. Entsprechend H. Lipscomb (72) wird eine Struktur durch das Nichtvorhandensein von freien Kanten, d. h. zwei oder drei terminalen Sauerstoffatomen, stabilisiert. Im Hexawolframat liegen nur freie Ecken vor. Nach K. H . Tytko und O. Glemser (29), die

Tabelle 6 Text s. o.

O_b O_b O_b O_b σ [Å]	W [Å] O_c [Å] O_t [Å]
0 4 0 9' 0 5 0 1' 0,03	W 1 0,48 0 19 1,84 0 3 2,17
0 5 0 8 0 6 0 9 0,01	W 2 0,46 0 19 1,86 0 7 2,19
0 1 0 6 0 8' 0 4 0,004	W 3 0,46 0 19 1,87 0 2 2,19
0 13 0 15 0 17 0 11 0,004	W 4 0,46 0 20 1,86 0 10 2,18
0 11 0 18 0 16 0 13' 0,001	W 5 0,47 0 20 1,86 0 12 2,22
0 15 0 18' 0 16 0 17' 0,01	W 6 0,46 0 20 1,86 0 14 2,19
Mittelwerte	W 0,47 O_c 1,86 O_t 2,19

den Entstehungsvorgang von Isopolywolframaten und -molybdaten untersuchten, begünstigt die relativ große austretende Anzahl H_2O-Moleküle die Bildung des Hexawolframations aus energetischen Gründen. Ungünstig wirkt sich die große Metallkoordination des zentralen Sauerstoffatoms aus.

4.5.2. Diskussion von Atomabständen, Bindungslängen und Vergleich mit anderen Strukturen

4.5.2.1. Atomabstände, Bindungslängen und Temperaturfaktoren

Mittels trigonometrischer Funktionen wurden durch das Unterprogramm "BONDLA" die Atomabstände, Bindungslängen und Winkel errechnet. Als Eingabe waren die Gitterdaten, die Atomkoordinaten und deren Fehler nötig.

Die Tabelle 7 enthält die Abstände der Wolframatome der beiden Anionen (019) und (020) (Abb. 24 und 25). Es folgen die Tabellen 8, 9 und 10 mit Bindungslängen zwischen den Wolframatomen einerseits und den zentralen (O_c), den endständigen (O_t) und den bindenden (kantenverbrückenden) Sauerstoffatomen (O_b) andererseits. In den Tabellen 11, 12 und 13 sind die Abstände der Sauerstoffatome untereinander erfaßt. Es schließen sich die Tabellen 14 bis 17 mit den Angaben von Winkeln in den Anionen an. Die Bezeichnung der Winkel entspricht der-

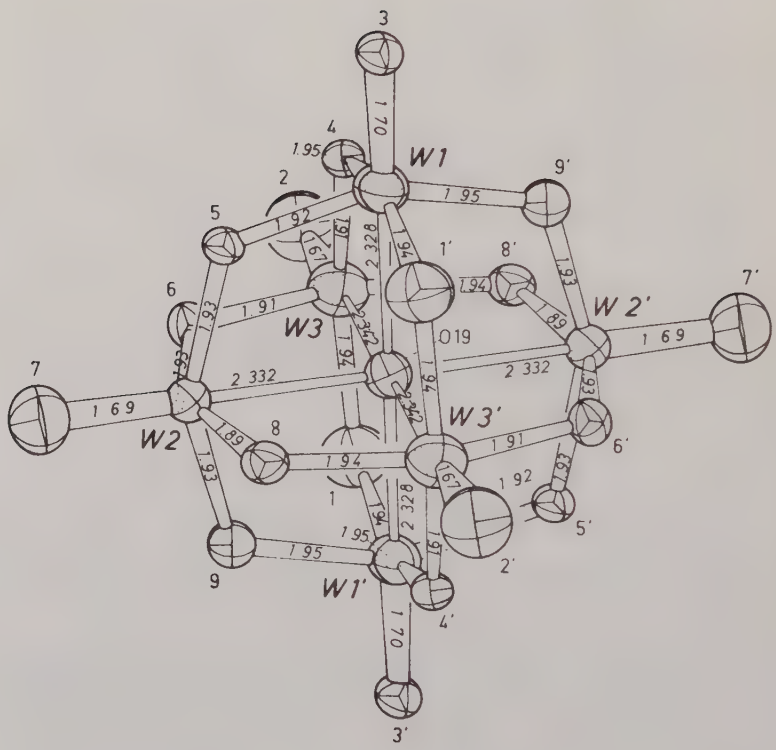


Abb. 24 Strukturmodell des $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ions im Ursprung der Elementarzelle mit anisotropen Schwingungsellipsoiden, Bezeichnungen der Atome und Angabe der Bindungslängen

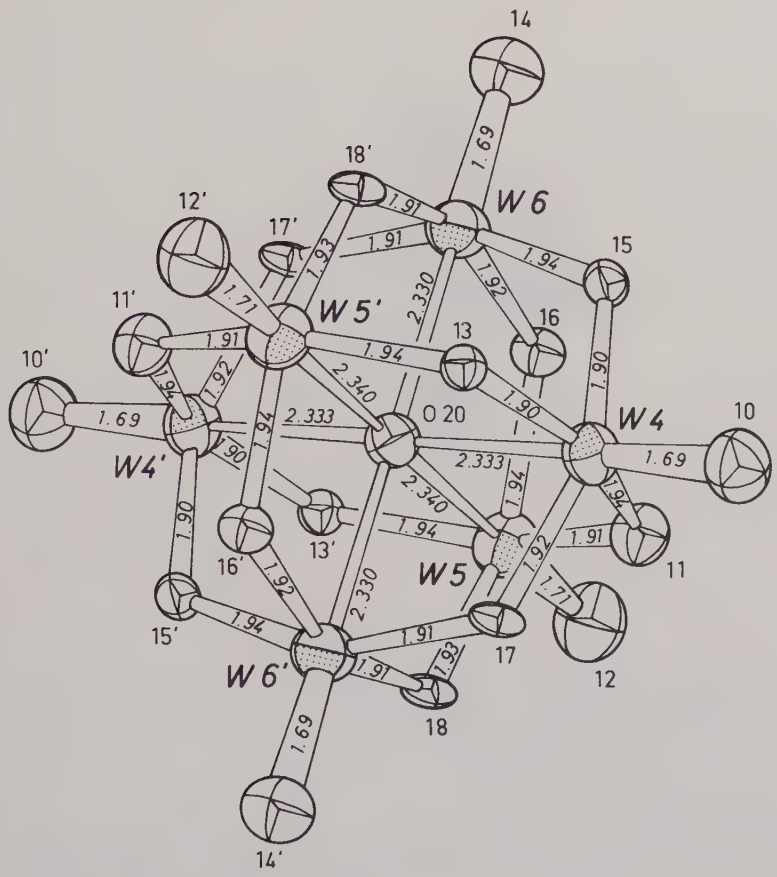


Abb. 25 Strukturmodell des Hexawolframations (O20) im Zentrum der Elementarzelle

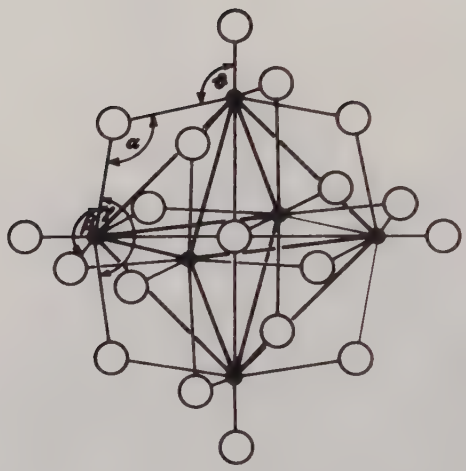


Abb. 26 Modell des Hexametallations zur Demonstration der Bindungswinkel (aus 97)

jenigen von R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs (97,98), Abb. 26. Die Bindungslängen und Winkel in den Kationen geben die beiden Tabellen 28 und 29 wieder (s. Anhang).

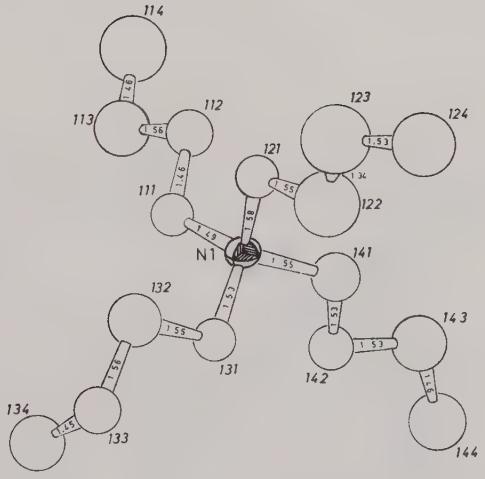


Abb. 27 Strukturmodell des Kations (N1); Kennzeichnung der isotropen, bzw. anisotropen Temperaturschwingung der Kohlenstoffatome, bzw. des Stickstoffatoms; Bezeichnung der Atome und Angabe der Bindungslängen

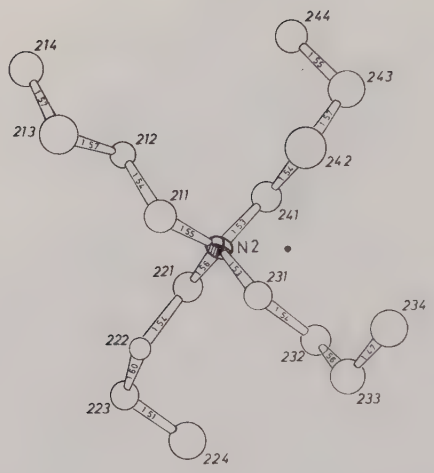


Abb. 28 Strukturmodell des Kations (N2)

Tabelle 7

Wolfram - Wolfram - Abstände* des Anions (019) im Ursprung und des Anions (020) im Mittelpunkt der Elementarzelle.

a) Kantenverbrückte Wolframabstände

Anion	von ... nach	Abstand [Å]
(019)	W1 ... W2	3,2805 (15)
	W2'	3,2867 (14)
	W3	3,2848 (19)
	W3'	3,2960 (12)
	W2 ... W3	3,2910 (12)
	W3'	3,2931 (16)
(020)	W4 ... W5	3,2918 (19)
	W5'	3,2922 (12)
	W6	3,2844 (13)
	W6'	3,2861 (14)
	W5 ... W6	3,2843 (16)
	W6'	3,2927 (12)
	b) Diagonale Abstände der Wolframoktaeder	
(019)	W1 ... W1'	4,6415 (14)
	W2 ... W2'	4,6462 (15)
	W3 ... W3'	4,6651 (15)
(020)	W4 ... W4'	4,6509 (15)
	W5 ... W5'	4,6603 (15)
	W6 ... W6'	4,6412 (14)

* Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen an und beziehen sich in allen Tabellen auf die jeweils letzten Stellen.

Tabelle 8

Bindungslängen Wolframatome - zentrale Sauerstoffatome (O_c) (c = central) der Anionen (O19) und (O20).

Anion	Bindung	d [Å]
(O19)	W1—O19	2,3207 (11)
	W2	2,3230 (08)
	W3	2,3326 (11)
(O20)	W4—O20	2,3255 (12)
	W5	2,3301 (12)
	W6	2,3205 (08)

Tabelle 9

Bindungslängen Wolframatome - endständige Sauerstoffatome (O_t) (t = terminal) der Anionen (O19) und (O20).

Anion	Bindung	d [Å]
(O19)	W1—O3	1,695 (17)
	W2—O7	1,692 (13)
	W3—O2	1,672 (19)
(O20)	W4—O10	1,691 (17)
	W5—O12	1,713 (22)
	W6—O14	1,694 (12)

Tabelle 10

Bindungslängen Wolframatome - bindende (kantenverbrükkende) Sauerstoffatome (O_b) (b = bonding) der Anionen (O19) und (O20).

(O19)		(O20)	
Bindung	d [Å]	Bindung	d [Å]
W1—O4	1,944 (15)	W4—O11	1,936 (17)
O5	1,921 (12)	O13	1,897 (15)
O1	1,936 (14)	O15	1,895 (11)
O9	1,948 (12)	O17	1,924 (11)
W2—O8	1,892 (16)	W5—O11	1,909 (17)
O9	1,926 (15)	O16	1,936 (13)
O6	1,929 (14)	O18	1,927 (11)
O5	1,929 (15)	O13	1,938 (14)
W3—O4	1,913 (16)	W6—O15	1,943 (14)
O6	1,914 (11)	O16	1,922 (16)
O1	1,935 (14)	O17	1,912 (15)
O8	1,941 (14)	O18	1,906 (15)

Tabelle 11

Abstände der bindenden (kantenverknüpfenden) Sauerstoffatome (O_b) und der endständigen Sauerstoffatome (O_t) der Anionen (O19) und (O20).

(O19)		(O20)	
von...nach	Abstand [Å]	von...nach	Abstand [Å]
O2...O4	2,812(29)	O12...O11	2,834(31)
O6	2,814(19)	O16	2,859(27)
O8'	2,880(26)	O18	2,893(21)
O1	2,839(19)	O13'	2,909(20)
O3...O4	2,837(26)	O14...O15	2,889(19)
O5	2,851(21)	O16	2,814(22)
O9'	2,849(20)	O17'	2,825(22)
O1'	2,876(17)	O18'	2,860(18)
O7...O8	2,830(23)	O10...O11	2,839(28)
O9	2,837(20)	O13	2,849(18)
O6	2,847(18)	O15	2,829(19)
O5	2,845(21)	O17	2,844(22)

Tabelle 12

Abstände der bindenden (kantenverbrückenden) Sauerstoffatome (O_b) untereinander, der Anionen (O19) und (O20).

(O19)		(O20)	
von...nach	Abstand [Å]	von...nach	Abstand [Å]
O8...O9	2,647(26)	O13...O16'	2,674(21)
O5	2,637(16)	O17	2,613(21)
O4'	2,636(18)	O18'	2,642(18)
O1'	2,645(22)	O15	2,624(17)
O6...O9	2,636(16)	O11...O15	2,617(21)
O5	2,636(26)	O16	2,626(17)
O1	2,662(19)	O17	2,654(16)
O4	2,634(20)	O18	2,631(20)
O1...O9	2,658(17)	O15...O16	2,624(26)
O5'	2,649(23)	O18'	2,652(17)
O4...O9'	2,693(21)	O17...O16'	2,649(17)
O5	2,663(16)	O18	2,628(25)

Tabelle 13

Abstände der zentralen (O_c) und der bindenden (kantenverbrückenden) Sauerstoffatome (O_b) der Anionen (O19) und (O20).

(O19)		(O20)	
von...nach	Abstand [Å]	von...nach	Abstand [Å]
O19...O4	2,659(11)	O20...O11	2,640(12)
O6	2,639(15)	O13	2,628(19)
O1	2,658(19)	O15	2,637(14)
O5	2,651(13)	O16	2,657(12)
O8	2,626(12)	O17	2,632(12)
O9	2,665(14)	O18	2,623(14)

Tabelle 14

Winkel α, gebildet aus zwei Wolframatomen und einem bindenden (kantenverbrückenden) Sauerstoffatom (O_b, als Zentralatom) der Anionen (O19) und (O20).

(O19)		(O20)	
Winkel α	[Grad]	Winkel α	[Grad]
W1' - O1 - W3	116,7(9)	W4 - O11 - W5	117,8(6)
W1 - O4 - W3	116,8(5)	W4 - O13 - W5'	118,3(9)
W1 - O5 - W2	116,9(7)	W4 - O15 - W6	117,6(7)
W2 - O6 - W3	117,8(8)	W5 - O16 - W6	116,8(6)
W2 - O8 - W3'	118,4(6)	W4 - O17 - W6'	117,9(6)
W1' - O9 - W2	116,1(7)	W5 - O18 - W6'	118,4(7)

Tabelle 15

Winkel β, gebildet aus zwei bindenden (kantenverbrükkenden) Sauerstoffatomen und einem Wolframatom (W als Zentrum) der Anionen (O19) und (O20). Die Winkel β würden bei unverzerrtem Oktaederbau 90 [Grad] betragen.

(O19)		(O20)	
Winkel β	[Grad]	Winkel β	[Grad]
O4 - W1 - O5	87,1(6)	O11 - W4 - O17	86,9(6)
O4 O9'	87,6(6)	O13 O15	87,6(5)
O5 O1'	86,8(6)	O11 O15	86,2(6)
O9' O1'	86,4(6)	O13 O17	86,3(6)
O8 - W2 - O9	87,8(7)	O11 - W5 - O16	86,2(6)
O8 O5	87,3(7)	O11 O18	86,6(6)
O9 O6	86,3(6)	O16 O13'	87,3(6)
O6 O5	86,2(7)	O18 O13'	86,3(5)
O4 - W3 - O6	87,0(6)	O15 - W6 - O16	85,5(7)
O6 O1	87,5(6)	O16 O17'	87,4(6)
O1 O8'	86,1(6)	O15 O18'	87,1(6)
O4 O8'	86,3(6)	O17' O18'	87,0(7)

Tabelle 16

Winkel γ, gebildet aus zwei bindenden (kantenverbrükkenden) Sauerstoffatomen und einem Wolframatom (W als Zentrum) der Anionen (O19) und (O20). Die Winkel γ würden bei unverzerrtem Oktaederbau 180 [Grad] betragen.

Anion	Winkel γ	[Grad]
(O19)	O 4 - W1 - O 1'	153,2(6)
	O 5 O 9'	153,4(6)
	O 5 - W2 - O 9	153,6(5)
	O 6 O 8	152,4(5)
	O 1 - W3 - O 4	153,2(6)
	O 6 O 8'	
(O20)	O15 - W4 - O17	152,4(6)
	O11 O13	152,2(7)
	O11 - W5 - O13'	151,7(7)
	O16 O18	151,9(7)
	O16 - W6 - O18'	152,9(5)
	O15 O17'	152,0(5)

Tabelle 17

Winkel ϑ, gebildet aus einem endständigen Sauerstoffatom (O_t), einem Wolframatom (W als Zentrum) und einem bindenden (kantenverbrückenden) Sauerstoffatom (O_b), der Anionen (O19) und (O20).

(O19)		(O20)	
Winkel ϑ	[Grad]	Winkel ϑ	[Grad]
O3 - W1 - O4	102,2(7)	O10 - W4 - O11	102,8(7)
O5	103,9(6)	O13	105,0(8)
O9'	102,7(6)	O15	104,0(6)
O1'	104,5(8)	O17	103,5(6)
O7 - W2 - O8	104,1(7)	O12 - W5 - O11	102,8(8)
O9	103,1(7)	O16	103,0(7)
O6	103,4(7)	O18	105,1(7)
O5	103,4(7)	O13'	105,5(9)
O2 - W3 - O4	103,2(8)	O14 - W6 - O15	105,0(8)
O6	103,2(7)	O16	102,0(7)
O1	103,6(9)	O17	103,0(8)
O8'	105,5(7)	O18	105,0(7)

4.5.2.2. Thermische Schwingungen der Anionen als starre Körper

Bei der Berücksichtigung von Wärmebewegungen sollte man nicht nur die Schwingungen einzelner Atome, sondern auch verbundener Atomgruppen in Betracht ziehen. So kann man das $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ion als starres Gebilde auffassen, das als Verband Translationsschwingungen und Schwingungen um ein Zentrum (Librationsschwingungen) ausführt, wobei sich entweder das ganze Anion oder das Schweratomgerüst allein bewegt. Die Beschreibung dieser Bewegungen geschieht durch den Translationstensor T und den Librationstensor ω (185,186, 187,188). Die Berücksichtigung deren Abhängigkeit untereinander durch einen dritten Tensor entfällt hier, da sich die beiden Anionen in zentrosymmetrischer Lage befinden. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe des Programms "RIGID" auf Grundlage der Temperaturfaktoren U_{ij} der beteiligten Atome. In dem schwingenden Körper wird dazu als Bezug ein orthogonales System errichtet, dessen erste Achse parallel zu a, dessen zweite Achse parallel zu $c^* \times a$ und dessen dritte Achse parallel zu c^* verläuft. Die folgenden Tabellen 18 und 19 geben die mittleren Amplituden, bzw. Winkel der Tensoren T und ω, die orthogonalen Achsen, auf die Bezug genommen wird und den jeweiligen cosinus des Winkels in Richtung auf die Hauptachsen der Schwingungsellipsoide an.

Tabelle 18 Beschreibung s. o. Text

Anion im Ursprung (019)

[Å]	Bezugs-achse	Winkel [Grad]		
0,2183	1	44	134	86
0,1958	2	49	50	114
0,1806	3	76	70	24
[Grad]				
4,274	1	97	101	167
3,488	2	135	133	78
2,478	3	135	45	93

Tabelle 19 Beschreibung s. o. Text

Anion im Zellenmittelpunkt (020)

[Å]	Bezugs-achse	Winkel [Grad]		
0,2037	1	126	139	106
0,1883	2	113	92	23
0,1715	3	135	49	106
[Grad]				
4,144	1	165	75	89
3,631	2	104	152	114
2,981	3	96	113	24

Die Tabellen 20 und 21 enthalten die Translations- und Librationstensoren, bezogen auf das orthogonale System und ihre Standardabweichungen.

Tabelle 20

Anion (019)

T_{ij} [Å^2]					
0.0428	0.0421	0.0336	-0.0051	-0.0008	-0.0022
0.0004	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003
ω_{ij} [Grad^2]					
9.27	9.35	17.94	3.13	0.44	1.35
0.37	0.37	0.38	0.21	0.29	0.24

Tabelle 21

Anion (020)

T_{ij} [Å^2]					
0.0345	0.0364	0.0355	0.0055	-0.0002	0.0023
0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
ω_{ij} [Grad^2]					
16.86	12.77	9.60	-1.16	0.34	1.57
0.19	0.18	0.18	0.17	0.17	0.13

Durch die Librationsbewegung werden bei der Strukturanalyse die Bindungslängen zu kurz berechnet, da sich der mittlere Aufenthaltsort des schwingenden Atoms dem Zentrum der "Libration" nähert. Wenn man die Schwingung des starren Körpers mittels der Librationstensoren berücksichtigt, erhält man die tatsächlichen Bindungslängen. Die Berechnung erfolgte durch das Programm "AUW" (189), das die Librationstensoren, bezogen auf das Kristallsystem, benötigt.

Tabelle 22

Librationstensoren, bezogen auf das Kristallsystem

Anion (O19)
$\omega_{ij} = \begin{pmatrix} 1{,}1080 & 0{,}0029 & 0{,}0850 \\ 0{,}0029 & 0{,}3165 & -0{,}1053 \\ 0{,}0850 & -0{,}1053 & 0{,}7155 \end{pmatrix}$
Anion (O20)
$\omega_{ij} = \begin{pmatrix} 2{,}0168 & -0{,}4586 & 0{,}3445 \\ -0{,}4586 & 0{,}5887 & -0{,}2494 \\ 0{,}3445 & -0{,}2494 & 0{,}4760 \end{pmatrix}$

Die Auswirkungen waren jedoch nur für die Wolframatome von Bedeutung, da nur dort die Veränderungen in Größenordnungen lagen, die die Standardabweichungen der Bindungslängen, bzw. Atomabstände übertreffen. Die Libration führte also nur zu einer Verlängerung der Bindungen zwischen den zentralen Sauerstoffatomen und den Wolframatomen und den Abständen der Wolframatome untereinander (Tabelle 23 und 24).

Tabelle 23 und 24

Bindungslängen O_c - W und Abstände W...W unter Berücksichtigung der thermischen Schwingung der Anionen (O19) und (O20).

Anion (O19)				
Atome	unkorrigierter Wert [Å]	$\sigma \times 10^4$ [Å]	thermische Korrektur $\times 10^4$ [Å]	korrigierter neuer Wert [Å]
O19 - W1	2,3207	11	76	2,3283
W2	2,3230	08	85	2,3315
W3	2,3326	11	98	2,3424
W1...W2	3,2805	15	108	3,2913
W2'	3,2867	14	119	3,2986
W3	3,2848	19	145	3,2993
W3'	3,2960	12	101	3,3061
W2...W3	3,2910	12	118	3,3028
W3'	3,2931	16	141	3,3072
W1...W1'	4,6415	14	151	4,6566
W2...W2'	4,6462	15	170	4,6632
W3...W3'	4,6651	15	197	4,6848

Anion (020)				
Atome	unkorrigierter Wert [Å]	$\sigma \times 10^4$ [Å]	thermische Korrektur $\times 10^4$ [Å]	korrigierter wert [Å]
020 - W4	2,3255	12	78	2,3333
W5	2,3301	12	101	2,3402
W6	2,3205	08	98	2,3303
W4...W5	3,2918	19	126	3,3044
W5'	3,2922	12	128	3,3050
W6	3,2844	13	126	3,2970
W6'	3,2861	14	123	3,2984
W5...W6	3,2843	16	152	3,2995
W6'	3,2927	12	131	3,3058
W4...W4'	4,6509	15	156	4,6665
W5...W5'	4,6603	15	203	4,6806
W6...W6'	4,6412	14	197	4,6609

Beim Vergleich mit anderen Strukturen werden, wenn nicht anders erwähnt, die unkorrigierten Daten verwendet, da dort meist keine Librationsschwingungskorrektur vorgenommen wurde. Oft ist eine Unterscheidung auch unerheblich, da die entsprechenden Standardabweichungen zu groß sind.

4.5.2.3. Diskussion und Vergleich mit anderen Strukturen

Es folgen Vergleichsstrukturen (MO_6-, Dekawolframat-, Parawolframat-Z- und Keggintypen usw.; Iso-, gemischte Iso- und Heteropolywolframate), die dem $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ion gleichen oder teilweise ähnliche Strukturteile enthalten, wobei zuerst die Verbindungen angegeben sind.

1 Tetrabutylammoniumhexawolframat $[N(C_4H_9)_4]_2\ [W_6O_{19}]$
diese Arbeit

2 wie 1
G. Henning und A.Hüllen (95,96)

3 wie 1
H. Bierbüße (97,98)

4 α - $[CN_3H_6]_4[V_2W_4O_{19}]$
K. Nishikawa, A. Kobayashi and Y. Sasaki (91)

5 $[HN_3P_3(NMe_2)_6]_2[Mo_6O_{19}]$
H.R. Allcock, E. C. Bissell and E. T. Shawl (104,105)

6 $Na_7H[Nb_6O_{19}] \cdot 15H_2O$
I. Lindqvist (102)

7 $K_8[Ta_6O_{19}] \cdot 16H_2O$
I. Lindqvist and B. Aronsson (103)

8 $[(C_4H_9)_3NH]_4[W_{10}O_{32}]$
J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller und U. Gerlach (62, 63,64)

9 $K_2Zn_2[V_{10}O_{28}] \cdot 16H_2O$

H. T. Evans jr. (198)

10 $Na_{12}[MnNb_{12}O_{38}] \cdot 50H_2O$

C. M. Flynn jr. and G. D. Stucky (192)

11 α-$Cu^{II}V^{IV}O_3$

J. R. Rea and E. Kostiner (199)

12 $Na_6[CeW_{10}O_{36}H_2] \cdot 30H_2O$

J. Iball, J. N. Low and T. J. R. Weakley (193)

13 $[NH_4]_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 10H_2O$

G. Weiss (73)

14 wie 13

R. Allmann (74)

15 $[NH_4]_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$

H. d' Amour und R. Allmann (75)

16 $Na_2(NH_4)_8[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 12H_2O$

H. d' Amour und R. Allmann (76)

17 $Mg_5[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 38H_2O$

Y.-H. Tsay and J. V. Silverton (77)

18 $Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 20H_2O$

H. T. Evans jr. and O. W. Rollins (78)

19 $[NH_4]_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot nH_2O$, $(n \sim 9)$

H. d' Amour (194)

20 $K_{10}[P_2Co_4(H_2O)_2W_{18}O_{68}] \cdot 20H_2O$

T. J. R. Weakly, H. T. Evans jr., J. S. Showell,
G. F. Tourné and C. M. Tourné (196)

21 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$
J. W. Linnett (83,84)

22 $K_7[V_5W_8O_{40}] \cdot 12H_2O$
K. Nishikawa, A. Kobayashi and Y. Sasaki (200)

23 $Li_2WO_4 \cdot 7/4H_2O$
A. Hüllen (124,125)

24 $Li_{11}Fe[(WO_4)_3W_4O_{16}]$
S. V. Borisov, R. F. Klevtsova and N. V. Below (126)

Tabelle 25 Legende s. u.

Vergleichsstrukturen: Abstände in [Å] und Winkel in [Grad]

Struktur Kurzform		1 W_6	2 W_6	3 W_6	4 V_2W_4	5 Mo_6
Datum		1976	1968/9	1971	1975	1973
R-Wert [%]		4,6	16		8,6	2,9
M...M diagonal	von	4,6412	4,61		--	--
	bis	4,6651	4,73		--	--
	Mittelw.	4,6509	4,66			
	σ	0,0015	--			
M...M kantenverbrückt	von	3,2805	3,22		3,168	3,258
	bis	3,2960	3,34		3,347	3,288
	Mittelw.	3,2886	3,28		3,267	3,274
	σ	0,0014	--		0,009	--
$M-O_c$	koord.	6	6		6	6
	von	2,3205	2,37		2,21	2,312
	bis	2,3326	2,31		2,42	2,324
	Mittelw.	2,3254	2,33		2,31	2,319
	σ	0,0010	--		0,07	0,004
$M-O_t$	n	1		1	1	1
	von	1,672			1,60	1,676
	bis	1,713			1,82	1,678
	Mittelw.	1,693		1,71	1,70	1,677
	σ	0,017			0,08	0,005
$M-O_b$ kantenverbrückend	von	1,892			1,77	1,855
	bis	1,948			2,09	2,005
	Mittelw.	1,924		1,94	1,94	1,928
	σ	0.014			0,07	0,004
O_b-O_b q	Mittelw.	2,643				
	σ	0,020				
O_t-O_b r	Mittelw.	2,848				
	σ	0,022				
Koordination des O_c		6				
O_b-O_c s	Mittelw.	2,643				
	σ	0,014				
$M-O_b-M$ Winkel α	von	116,1				
	bis	118,4				
	Mittelw.	117,5		114		
	σ	0,7				
O_b-M-O_b Winkel β benachbarte O_b	von	85,5				82,7
	bis	87,8				91,3
	Mittelw.	86,8		87,9		87,0
	σ	0,6				0,2
O_b-M-O_b Winkel γ gegenüb.-lieg. O_b	von	151,4				152,3
	bis	153,6				153,6
	Mittelw.	152,5		156		153,1
	σ	0,6				0,2
O_b-M-O_t Winkel ϑ	von	102,0				101,7
	bis	105,5				105,0
	Mittelw.	103,7		102		103,2
	σ	0,7				0,2

6 Nb_6	7 Ta_6	8 W_{10}	9 V_{10}	10 $Mn(Nb_6)_2$	11 $Cu(V_6)_2$	12 $Ce(W_5)_2$
1953	1955	1976	1966	1969	1973	1974
--	--	7,5	9,4	11,7	5,0	8,3
4,6	4,4	4,615	--		--	
4,7	4,7	4,621				
4,7	4,6	4,618				
--	--	0,003				
3,2	3,3	3,251	3,052	3,31	--	3,254
3,4	3,3	3,298	3,187	3,35		3,333
3,3	3,3	3,277	3,117	3,33		3,296
--	--	0,003	0,002	0,02		0,003
		5	6	6		5
		2,27	2,218	2,35		2,24
		2,34	2,355	2,39		2,39
		2,32	2,284	2,38	2,234	2,31
		0,03	0,006	0,03	0,001	0,03
		1	1	1	1	1
		1,68	1,602	1,75		1,70
		1,76	1,612	1,77		1,80
		1,71	1,606	1,76	1,670	1,74
		0,03	0,008	0,01	0,005	0,04
		1,84	1,803	1,88		1,86
		2,06	2,077	2,06		2,05
		1,94	1,912	1,96	1,923	1,96
		0,03	0,007	0,03	0,005	0,04
		2,69		2,74		
		--		0,04		
		2,83		2,93		
		--		0,05		
		5		6		
		2,66		2,74		
		--		0,04		
		112,3 116,1		113,3		
		115,6 118,6		118,5		
		114,3 117,4		116,3		
		1,1 1,2		2,5		
		u v		80,7		
				91,6		
				87,2		
				1,5		
				152,1		
				155,1		
				153,9		
				1,5		
				100,6		
				105,4		
				102,9		
				2,1		

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 25 Fortsetzung

Vergleichsstrukturen: Abstände in [Å] und Winkel in [Grad]

Struktur Kurzform		13	14	15 $[H_2W_{12}O_{42}]$	16	17
Datum		1969	1971	1972	1973	1973
R-Wert [%]		16,9	8,1	6,7	9,0	8,5
M...M diagonal	von					
	bis					
	Mittelw.					
	σ					
M...M kantenverbrückt	von	3,33	3,297	3,273	3,327	3,307
	bis	3,41	3,390	3,369	3,373	3,350
	Mittelw.	3,36	3,340	3,326	3,351	3,328
	σ	--	0,016	0,003	0,003	0,002
$M-O_c$	koord.	3	3	3	3	3
	von	--	2,27	2,19	2,22	2,19
	bis		2,32	2,30	2,29	2,33
	Mittelw.	2,21	2,29	2,26	2,26	2,25
	σ	0,07	0,03	0,03	0,035	0,02
$M-O_t$	n	1	1	1	1	1
	von	--	1,71	1,70	1,65	1,71
	bis		1,76	1,75	1,78	1,77
	Mittelw.	1,76	1,74	1,72	1,71	1,74
	σ	0,07	0,03	0,03	0,035	0,02
$M-O_b$ kantenverbrückend	von	--	1,86	1,84	1,78	1,87
	bis		2,06	2,16	2,17	2,08
	Mittelw.	1,97	1,96	1,96	1,94	1,96
	σ	0,07	0,03	0,03	0,035	0,02
O_b-O_b q	Mittelw.		2,68	2,68	--	2,66
	σ		0,04	0,05		0,03
O_t-O_b r	Mittelw.	2,80	2,80	2,79	--	2,81
	σ	0,07	0,04	0,05		0,03
Koordination des O_c			3	3		3
O_b-O_c s	Mittelw.		2,54	2,56		2,52
	σ		0,04	0,05	--	0,03
$M-O_b-M$ Winkel α	von					
	bis					
	Mittelw.					
	σ					
O_b-M-O_b Winkel β benachbarte O_b	von					
	bis					
	Mittelw.					
	σ					
O_b-M-O_b Winkel γ gegenüb.-lieg. O_b	von					
	bis					
	Mittelw.					
	σ					
O_b-M-O_t Winkel ϑ	von					
	bis					
	Mittelw.					
	σ					

18	19	20	21	22	23	24
$H_2W_{12}O_{42}$	$(PW_9)_2$	$Co(PW_9)_2$	$PW_{12}O_{40}$	$V_1V_4W_8$	LiW_4	$LiFeW_4$
1976	1976	1973	1936/61	1975	1964	1968
6,6	11,4	7,3	--	5,7	14,4	13
--	3,381			3,486	3,39	3,36
	0,004			0,009	0,01	
3	3		3	3	4	4
2,20	2,34					
2,31	2,44					
2,26	2,39		2,29	2,32	2,2	2,18
0,025	0,04			0,12	0,2	0,03
1	1		1	1		
1,72	1,59					
1,77	1,79					
1,74	1,69	1,71	1,84	1,71		
0,025	0,04	0,07		0,04		
1,85	1,78					
2,10	2,04					
1,94	1,91	1,92	1,97	2,00		
0,025	0,04	0,07		0,05		
	2,63			--		
	0,07					
	2,80		2,81	2,78		
	0,07			0,08		
	3		3	3		
	2,59		2,65	2,51		
	0,07			0,13		

Legende zu Tabelle 25

M - O_b über gemeinsame Oktaederecken wurde jeweils außer Betracht gelassen, da ein solches Strukturelement im $W_6O_{19}^{2-}$-Anion nicht enthalten ist. Für die Bindungslänge M-O_b-M spielt es jedoch keine große Rolle, ob die Bindungen kanten- (36) oder eckenverbrückend, z. B. WO_3, MO_3 (25,202,203) sind oder welcher Winkel in den Bindungen M-O_b-M vorliegt, wenn auch die eckenverbrückenden oft etwas kürzer sind.

9 Bei den Abständen V...V wurde des besseren Vergleichs wegen der Abstand V_4...$V_{4'}$ nicht verwendet. Ebenso wurden die Bindungen M-O_c und M-O_b ohne die entsprechenden Bindungen von den Vanadinatomen V_4 und $V_{4'}$ berechnet.

10 Es wurden nur Abstände auf der vom Mangan abgelegenen Seite berücksichtigt.

n Zahl der endständigen O_t pro Oktaeder

q Abstand kantenverbrückender O_b...O_b oder zweifach koordinierte O_b untereinander

r Abstand zwischen einfach und zweifach koordinierten Sauerstoffatomen

s Abstand zwischen zweifach und mehrfach koordinierten O_c

u Winkel von der Spitze (W1) aus gemessen

v Winkel im Ring

-- keine Angabe

Bei einer der aufgeführten Verbindungen, dem Tributylammoniumdekawolframat (Verbindung 8) ist ebenfalls eine Korrektur auf Librationsbewegung durchgeführt worden, sodaß sich die berechneten Abstände vergleichen lassen. Das Dekawolframation läßt sich formal aus zwei Hexawolframationen herstellen. Man entfernt aus diesen ein Oktaeder, sodaß jeweils vier neue freie Ecken entstehen, über die die Hexawolframatbruchstücke zu einem neuen Gebilde, dem Dekawolframat zusammengesetzt werden (s. Abb. 23). Wahrscheinlich sind die beiden Strukturen auch praktisch ineinander umwandelbar (36). Bei der Reaktion von $WO_3 \cdot xH_2O$ mit Tributylamin in Gegenwart von Methanol entstehen Hexa- und Dekawolframat nebeneinander, wobei sich das Mischungsverhältnis durch den Zusatz anderer Lösungsmittel variieren läßt. Ein einfacher, plausibler Umwandlungsmechanismus ist allerdings schwer erkennbar.

Aus der Abbildung erkennt man, daß sich in den beiden Strukturen die Diagonalabstände in den Viererringen

und von den benachbarten Abständen diejenigen von den Wolframatomen an der Spitze zu den Metallviererringen vergleichen lassen. Die Diagonalabstände im Dekawolframation weisen einen Durchschnittswert von 4,640(3) [Å] zu 4,6688(15) [Å] im Hexawolframation auf. Der kleinere Wert im Dekawolframation ist sicher durch die geringere Abstoßung bedingt, da gegenüber dem Hexawolframation die Koordinationszahl der direkten Metallionennachbarn verringert ist. Die Wolframatomabstände im Ring des Dekawolframations weisen einen Mittelwert von 3,281(3) [Å] auf, der dann aus dem gleichen Grund etwas kleiner als der Mittelwert von 3,3013(15) [Å] im Hexawolframation ist. Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich, wenn man den Mittelwert der Abstände der Spitzenwolframatome von den Wolframatomen in den Viererringen bildet: 3,298(3) [Å]. Die Spitzenwolframatome haben die gleichen Umgebungsverhältnisse wie alle Metallatome des Hexawolframations. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man, wenn man die unkorrigierten Werte vergleicht, da die Librationsbewegungen für die beiden Anionen größenordnungsmäßig etwa gleich sind. Auch hier sind die Metallabstände vom Spitzenwolframatom aus gemessen, 3,289(3) [Å], innerhalb der Fehlergrenzen mit den Abständen der benachbarten Wolframatome, 3,2886(14) [Å], im Hexawolframation gleich.

Bei der vergleichenden Betrachtung der kantenverbrückten Metallabstände zeigt sich eine gute Übereinstimmung aller hexawolframatähnlichen Ganz- oder Teilstrukturen: Mittelwert der Strukturen 1 bis 12 ohne 6, 7 und 9 gleich 3,288 [Å] zu 3,2886(14) [Å] im Hexawolframation. Die Abstände im Wolframatomdreieck der Parawolframat-Z-Strukturen 13 bis 17 haben im Durchschnitt einen etwas größeren Wert von 3,34 [Å], der sich bei dem Kegginstrukturtyp nochmals erhöht auf 3,381(4) [Å] (Struktur 19). Bei der Struktur 22 wird sogar ein Wert von 3,486 [Å] angegeben. Der kleinste Metall - Metallabstand tritt im Dekavanadat, Struktur 9, auf: 3,117(2) [Å]. In den Strukturen 23 und 24 liegen neben WO_4-Tetraedern Vierergruppen aus tetraedrisch kombinierten WO_6-Oktaedern vor, deren kantenverbrückte Metallabstände die Mittelwerte 3,39(1) und 3,36 [Å] aufweisen.

Von den Metallsauerstoffabständen haben diejenigen zu den zentralen drei- bis sechsfach koordinierten Sauerstoffatomen O_c die größten Werte. Die Strukturtypen von 1 bis 12, ausgenommen die Strukturen 9 und 11 (Koordination des O_c sechs und fünf) weisen einen Mittelwert W——O_c von 2,328 [Å] zu 2,3254(10) [Å] bei Struktur 1 auf. Im Dekavanadat und α-Kupfervanadat, Struktur 9 und 11, ergeben sich kürzere M——O_c-Werte: 2,284(6) und 2,234(1) [Å]. Bei den Parawolframat-Z-

Strukturen weisen diese Abstände wegen der nur 3-fachen Metallkoordination (und 0,5-fach durch Wasserstoff (87,74)) der Sauerstoffatome einen geringeren Durchschnittswert von 2,254 [Å] auf. Bei den Kegginstrukturen 19, 21 und 22 liegt der Durchschnittswert für M——O_c (dreifache Koordination der O_c durch Wolfram, einfache durch Phosphor bzw. Vanadin) mit 2,33 [Å] näher beim Wert des Hexametallats. Obwohl in den Strukturen 23 und 24 das zentrale Sauerstoffatom 4-fach von Wolfram koordiniert ist, ergibt sich mit einem Mittelwert von 2,19 [Å] ein geringerer Wert als beim Parawolframat-Z, bei dem die drei einwirkenden Wolframatome auf einer Seite des O_c liegen und damit besser mit den Hexametallaten übereinstimmen.

Die kürzeste Verbindung liegt jeweils bei den einfach koordinierten Sauerstoffatomen mit erheblichem Doppelbindungsanteil vor, wobei die Oktaeder betrachtet werden, die nur ein endständiges Sauerstoffatom aufweisen. Hier ergeben sich für fast alle Strukturen nahe beieinanderliegende Werte für die M——O_t-Bindung: Hexawolframation gleich 1,693(17) [Å], Hexametallattypen ohne Struktur 9, Mittelwert gleich 1,708 [Å], Parawolframat-Z, Mittelwert gleich 1,735 [Å], Keggintypen außer Struktur 21, Mittelwert gleich 1,703 [Å]. Für die Struktur 21 wird ein wahrscheinlich zu großer Wert von

1,84 [Å] angegeben. Im Dekavanadation weist die V——O_t-Bindung einen Wert von 1,606(8) [Å] auf. Wie auch bei anderen Strukturen festzustellen ist, zeigen die Ortskoordinaten der endständigen Sauerstoffatome, O_t, größere Fehler (ca. 30%) als die bindenden (kantenverbrückenden) Sauerstoffatome, O_b. Durch die Bindung in nur einer Richtung (wenn auch mit Doppelbindungscharakter) ergibt sich eine verminderte Fixierung der terminalen Sauerstoffatome. Die negativen Ladungen der Polyanionen sind zwar bevorzugt auf die endständigen Sauerstoffatome verteilt, aber ein auf der höheren Konzentration von Elektronen bei den O_t's beruhender gegenläufiger Effekt, die genauere Bestimmung der Lage von Atomen mit mehr Elektronen, kommt gegen die verminderte Fixierung nicht zum Tragen. Auch die Temperaturfaktoren sind durchschnittlich größer (ebenfalls ca. 30%).

Die Ergebnisse für die Mittelwerte der M——O_b-Bindungen (kantenverbrückend) zeigen ebenfalls keine große Streuung. Sie reichen von 1,91(4) [Å], Struktur 19, bis 2,00(5) [Å], Struktur 22. Das einheitlichste Bild liegt bei den Parawolframat-Z-Typen vor: Durchschnittswert 1,955 [Å]. Bei den Kegginstrukturtypen ergibt sich ein mittlerer Wert von 1,95 [Å] und wenn man alle angegebenen Durchschnittswerte der Strukturen 1 bis 12 mittelt, erhält man einen Wert von 1,936 [Å].

Das Hexawolframation, Struktur 1, hat eine Bindungslänge W——O_b gleich 1,924(14) [Å]. Ein besonders interessanter Vergleich bietet sich hier mit dem Hexamolybdation, Struktur 5, an. Das Ergebnis der Mittelung der Einzelwerte ergibt mit 1,928(4) [Å] einen Wert, der sich innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für das Hexawolframation deckt. Bei der Untersuchung der Einzelwerte zeigen sich jedoch Unterschiede. Die Schwankungsbreite der M——O_b-Bindung beim Hexawolframation ist mit 1,892 - 1,948 [Å] deutlich geringer als beim Hexamolybdation mit 1,855 - 2,005 [Å]. Auf diese Tatsache wurde schon von R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs (97,98) hingewiesen. In den IR-Spektren des $[Mo_6O_{19}]^{2-}$- im Gegensatz zum $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ion sind die Schwingungsbanden, an denen Brückenbindungen beteiligt sind, stark verbreitert (bis zu 80 [cm^{-1}] Halbwertsbreite). Besonders ist dies an der breiten Bande der Symmetrieklasse (F_{1u}) mit der Wellenzahl 602 [cm^{-1}] beim Hexamolybdation festzustellen, die beim Hexawolframation den Wert 587 [cm^{-1}] (s. Abb. 32 und Besprechung der Spektren, Anhang) hat und schmal ist. Die unterschiedlich langen M——O_b-Bindungen existieren auch in anderen Molybdänverbindungen (z. B. 99,100,194). Sie weisen aber nicht nur eine größere Schwankungsbreite auf, sondern man kann einen regelmäßigen Wechsel von kurzer und langer M——O_b-Bindung feststellen,

während dies bei den Wolframverbindungen nicht der Fall ist. So finden sich im $[Mo_6O_{19}]^{2-}$-Ion (104,105) nachstehende Mo——O_b-Reihenfolgen [Å] (Abb. 30, Anhang):

<u>Ring 1:</u>

Mo3-2,005-09-1,859-Mo2-1,996-08-1,855-Mo3'

<u>Ring 2:</u>

Mo3-1,911-06-1,945-Mo1-1,906-07'-1,948-Mo3'

<u>Ring 3:</u>

Mo2-1,886-04-1,944-Mo1-1,914-05-1,961-Mo2'

Die $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ionen (019) und (020) enthalten folgende W——O_b-Reihen [Å] (Abb. 24, 25 und Abb. 31, Anhang):

Anion (019)

<u>Ring 1:</u>

W1-1,921-05-1,929-W2-1,926-09-1,948-W1'

<u>Ring 2:</u>

W1-1,944-04-1,913-W3-1,935-01-1,936-W1'

<u>Ring 3:</u>

W3-1,914-06-1,929-W2-1,892-08-1,941-W3'

Anion (020)

<u>Ring 1:</u>

W4-1,897-013-1,938-W5'-1,909-011'-1,936-W4'

<u>Ring 2:</u>

W4-1,895-015-1,943-W6-1,912-017'-1,924-W4'

<u>Ring 3:</u>

W6-1,906-018'-1,927-W5'-1,936-016'-1,922-W6'

Auch beim Vergleich der beiden Anionen $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ und $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (194) lassen sich diese Feststellungen machen. Deutlich zeigen sich hier bei der Molybdänverbindung alternierende Mo——O_b-Verbindungen (in der endständigen Oktaederdreiergruppe):

Mo7		
	1,85	
		O27
	2,02	
Mo9		
	1,82	
		O29
	2,05	
Mo8		
	1,82	
		O31
	2,08	
Mo7		

Bei der entsprechenden Wolframverbindung treten solche durchgehend alternierende W——O_b-Bindungen nicht auf (allerdings streuen hier die Werte sehr). Auch bei der Betrachtung der W——O_b-Bindungen im Dekawolframat ergibt sich ein Bereich wechselnder Bindungslängen, der zwar einen größeren Längenbereich als beim Hexawolframat umfaßt, aber auch keine durchgehend alternierenden Bindungen aufweist.

Ein weiterer Unterschied zwischen Molybdän- und Wolframverbindungen zeigt sich bei den oben genannten Heteroverbindungen und den einfacheren $[PM_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$-Heteropolyionen (M = Mo, W) (194). Der Metallsechser-

ring der Kegginteilstrukturen ist bei M gleich Mo stark gewellt, $\Delta Z = 0{,}5$ [Å] (Z = absolute Koordinate in Richtung der (pseudo)-dreizähligen Achse), während dies bei M gleich W kaum der Fall ist, $\Delta Z = 0{,}08$ [Å].

Dunitz und Orgel (204,205), H. D. Megaw (206) und L. Pauling (207) machen Vorschläge zum Verständnis des Koordinationswechsels bei abnehmendem Radius. Wenn man die Ionen als endliche, geschlossene Kugeln betrachtet, läßt sich berechnen, daß oktaedrische Koordination bei einem Radienverhältnis von 0,414 oder größer und tetraedrische darunter vorliegen muß. Wenn man für das O^{2-}-Ion einen Radius von r = 1,4 [Å] ansetzt, müßte hiernach ein Metall mindestens einen Radius von r = 0,58 [Å] aufweisen, um oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert zu sein. Tatsächlich existieren neben regelmäßigen Oktaedern und Tetraedern alle möglichen Übergangsstufen, die man als mehr oder weniger stark verzerrte Oktaeder auffassen kann (z. B. in der Reihe WO_3, MoO_3, CrO_3). Zur Interpretation verwenden Dunitz und Orgel den "contact radius" oder effektiven Radius (unter anderem Berücksichtigung der Kompressibilität von Ionen) anstatt der herkömmlichen Ionenradien. Aus den experimentell gefundenen Übergangsstufen läßt sich eine Reihe von abnehmenden effektiven Radien aufstellen. So ergibt sich für die Übergangsmetallionen mit leeren d-Schalen ungefähr folgende

Ordnung: Hf^{4+} (kubisch koordiniert), Zr^{4+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+} (tetraedrisch koordiniert). Im Vergleich mit Wolfram weisen Molybdänsauerstoffverbindungen größere Verzerrungen auf. Da man bei diesen Betrachtungen auch die Vorstellung von reinen Ionen in Richtung auf eine Beteiligung von kovalenten Bindungen ändern muß (bei den M——O_t bis zur vollen Doppelbindung), läßt sich das Alternieren der Mo——O_b——Mo-Bindung verstehen, da eine Verkürzung der einen Bindung ein Längerwerden der anderen nach sich zieht. Eine solche kooperative Verzerrung tritt aber erst bei den größeren Abweichungen, wie sie bei den Molybdänverbindungen vorkommen, deutlich in Erscheinung.

Nach H. D. Megaw (206) haben die Kanten der Sauerstoffoktaeder, die eine kurze M——O-Bindung einschließen, etwas größere Werte als die mit durchschnittlicher oder langer M——O-Bindung, wobei hier die Metallsauerstoffoktaeder betrachtet werden, deren effektiver Metallradius etwas kleiner als der oktaedrische Hohlraum ist. Dies kann auch beim Hexawolframat festgestellt werden: Die Oktaederkanten O_b——O_t, die die kurzen M——O_t-Bindungen einschließen, sind im Durchschnitt 2,848(22) [Å] lang. Die Kanten O_b——O_b haben eine durchschnittliche Länge von 2,643(20) [Å] und die Kanten O_b——O_c ebenfalls 2,643(14) [Å]. Es ist nicht eindeutig, ob die Kanten-

länge O_b——O_c aus chemisch relevanten Gründen denselben Wert wie die Kanten O_b——O_b aufweisen, denn allein durch geometrische Überlegungen ergibt sich, daß die Abstände der Mittelpunkte von 12 gleichgroßen, sich auf einer Kugeloberfläche befindenden und sich berührenden Kugeln gleich den Abständen der Mittelpunkte der Kugeln vom Zentrum der inneren Kugel sind, d. h. die innere Kugel ist von gleicher Größe. Dieselben Verhältnisse wie beim Hexawolframat finden wir z. B. auch bei der Struktur 10, wo die Kantenlängen O_b——O_b und O_b——O_c 2,74(4) und O_b——O_t 2,93(5) [Å] betragen.

Im Falle der Oktaeder des Hexawolframats kann man, bedingt durch die Versetzung des Wolframatoms in der Richtung O_c——W——O_t von "one-corner displacement" (206) sprechen. Beim Hexamolybdat kommt noch eine geringe Versetzung durch die alternierenden Mo——O_b-Bindungen in zwei weiteren Richtungen hinzu, sodaß daraus ein "three-corner displacement" resultiert. Im Gegensatz zum Hexawolframat mit einer geringen Schwankung beim Winkel β von 85,5 - 87,8 [Grad] weist das Hexamolybdat deshalb die Schwankungsbreite von 82,7 - 91,3 [Grad] auf.

H. d' Amour (194) begründet die geringere Wellung des Sechserringes des $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$-Ions gegenüber der entsprechenden Molybdänverbindung (s. o.) mit der größeren

Ausdehnung der 5d-Orbitale der Wolframatome. (Nach R. W. Shannon und C. T. Prewitt (208,209) haben die Ionen W^{6+} und Mo^{6+} beide den Radius 0,60 [Å], sodaß sich hieraus keine unterschiedlichen Strukturmerkmale ableiten lassen.(Im Handbook of Chemistry (210) sind für beide Ionen r = 0,62 [Å] angegeben.) Dies führt zu einer stärkeren Harmonisierung der W——O-Einfachbindungen. Außerdem verhindert die schwächere Kompressibilität der inneren Elektronen der W^{6+}-Ionen eine starke Asymmetrie dieser Bindungen. Diese Modellvorstellungen lassen sich auch zur Erklärung der unterschiedlichen Schwankungsbreiten von Molybdän- und Wolframsauerstoffverbindungen heranziehen.

Wie sich aus der Betrachtung der Kantenlängen (gleich der Sauerstoffatomabstände) ergibt, haben wir es, oberflächlich gesehen, mit annähernd regulären Sauerstoffoktaedern zu tun und die Verzerrungen resultieren praktisch nur aus der "off center" -Verschiebung der Wolframatome. So sind die Winkel, die bei einem idealen Aufbau nur die Werte 90 oder 180 [Grad] aufweisen würden, stark verändert. Es ergeben sich beim Hexawolframat folgende Verhältnisse (in Klammern die Winkelwerte bei Idealverhältnissen): Der Mittelwert für die Winkel Wolframatom - bindendes (kantenverbrückendes) Sauerstoffatom - Wolframatom (90) beträgt α = 117,5(7) [Grad], der Mittelwert für die Winkel O_b——W——O_b (90) (benachbarte

Sauerstoffatome) beträgt β = 86,8(6) [Grad], der Mittelwert für die Winkel O_b——W——O_b (180) (gegenüberliegende Sauerstoffatome) beträgt γ = 152,5(6) [Grad], und der Mittelwert für die Winkel O_b——M——O_t (90) beträgt ϑ = 103,7(7) [Grad]. Diese Mittelwerte decken sich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit den Mittelwerten der entsprechenden Winkel der Strukturen 5 und 10 (Hexametallate) und für den Winkel α mit den Werten des Dekawolframats (Struktur 8), die für den Wolframatom - Sauerstoffatomachterring angegeben sind, wo die gleichen Bindungsverhältnisse wie im Hexawolframat herrschen.

4.5.3. Kraftkonstanten und Bindungsordnung

Die Berechnungen dieser Strukturanalyse und die Struktur 5 (das Hexamolybdation) zeigen im Vergleich mit der Struktur 2 (Normalkoordinatenanalyse - Hexametallate), deren Werte zum Teil aus anderen Strukturberechnungen (96,99,100) übernommen und zum Teil aufgrund geometrischer Überlegungen (97,98) berechnet wurden, größenordnungsmäßig das gleiche Ergebnis. Mit den genauen Werten des Hexawolframat- und des Hexamolybdations müßten sich jetzt noch verfeinerte Kraftkonstanten berechnen lassen. Die vorhandene Übereinstimmung zeigt jedoch die Richtigkeit der Berechnungsgrundlage der Normalkoordinatenanalyse (die Normal-

schwingungen des betreffenden Moleküls entsprechen den Grundfrequenzen).

Die Berechnung (97,98) der Kraftkonstanten beim $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ion ergaben für die Bindung W——O_t einen Wert von 8,1 [mdyn/Å] , W——O_b : 3,7 [mdyn/Å] und W——O_c : 0,89 [mdyn/Å]. Diese Werte verhalten sich ähnlich wie die der anderen Hexametallate etwa wie 8 : 4 : 1. Da das Verhältnis der Valenzkraftkonstanten im allgemeinen dem Verhältnis der Bindungsordnungen entspricht, kann man annehmen, daß die Bindungen W——O_t weitgehend Doppelbindungs- ($p\pi$-$d\pi$) und die Bindungen W——O_b Einfachbindungscharakter haben. Der geringe Wert für die Bindungen W——O_c zeigt, daß sie weitgehend ionischer Natur sind.

Diese Feststellungen lassen sich auch qualitativ und quantitativ durch den Vergleich der Bindungslängen W——O im Hexawolframat machen, denn es besteht eine Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung (211-220).

L. Pauling definierte Bindungsstärke (Bindungsordnung) als die (formale) Wertigkeit eines Kations geteilt durch die Koordinationszahl. Diese Formulierung wird nach heutiger Auffassung dahingehend verändert, daß man definiert: Die Summe der Bindungsordnungen (BO) [angegeben in Valenzeinheiten VE] ergibt zahlenmäßig die (formale)

Wertigkeit eines Kations (wobei auch das Wort "Kation" nur formal zu verstehen ist). Es sind eine ganze Reihe von Versuchen gemacht worden, die Beziehung Bindungsordnung - Bindungslänge für regelmäßige und verzerrte Koordinationspolyeder für einzelne Kationen oder Gruppen von Kationen in mathematischen Gleichungen zu fassen (74,214-220). So wird z. B. von G. Donnay und R. Allmann (213,74,218) folgende Gleichung angegeben:

$$BO = \left(\frac{d_1(M-O)}{d(M-O)}\right)^5 \qquad \text{(G 31)}$$

$$d_1(Mo) = 1{,}898$$

$$d_1(W) = 1{,}91$$

sowie eine Gleichung von F. A. Schröder (215) mit modifizierten Konstanten (216):

$$\lg BO = \left[d_1(M-O) - d(M-O)\right]/a \qquad \text{(G 32)}$$

$$d_1(Mo) = 1{,}886$$

$$a(Mo) = 0{,}624$$

$$d_1(W) = 1{,}91$$

$$a(W) = 0{,}82$$

(Diese Gleichung entspricht der von L. Pauling vorgeschlagenen (217):

$$d(A-B) = d_o - 2k\lg BO \;)$$

Eine dritte Gleichung für Molybdänkomplexe stammt von

I. D. Brown und K. K. Wu (220,215):

$$BO = 1{,}5(R/R_1)^{-N_1} \qquad \text{(G 33)}$$

$$R_1(Mo) = 1{,}761 \qquad R = d(Mo\text{-}O)$$

$$N_1(Mo) = 5{,}45$$

Die Berechnungen für das Hexamolybdat (Struktur 5) ergeben folgende Werte:

a) nach (G 31)

Bindung	[Å]	BO	Summe BO
Mo——O_t	1,677	1,857	1,86
Mo——O_b	1,928	0,925	x4 = 3,70
Mo——O_c	2,319	0,367	0,37
			5,93 [VE]

b) nach (G 32)

Bindung	[Å]	BO	Summe BO
Mo——O_t	1,677	2,162	2,16
Mo——O_b	1,928	0,856	x4 = 3,42
Mo——O_c	2,319	0,202	0,20
			5,78 [VE]

c) nach (G 33)

Bindung	[Å]	BO	Summe BO
Mo——O_t	1,677	1,958	1,96
Mo——O_b	1,928	0,916	x4 = 3,66
Mo——O_c	2,319	0,335	0,34
			5,96 [VE]

Die Werte aus a und c liegen dem gewünschten Wert 6 [VE] sehr nahe. Auch derjenige aus b zeigt mit 3,8% Abweichung noch eine ausreichende Übereinstimmung.

Mit den Werten dieser Strukturanalyse ergibt sich folgendes:

a) nach (G 31)

Bindung	[Å]	BO	Summe BO
W——O_t	1,693	1,828	1,83
W——O_b	1,924	0,964	x4 = 3,86
W——O_c	2,3254	0,374	0,37
			6,06 [VE]

b) nach (G 32)

Bindung	[Å]	BO	Summe BO
W——O_t	1,693	1,839	1,84
W——O_b	1,924	0,962	x4 = 3,85
W——O_c	2,3254	0,312	0,31
			6,00 [VE]

Auch hier wird sehr gut der Wert entsprechend der Oxidationsstufe 6 der Wolframatome erreicht. Da die Gleichungen (G 31) - (G 33) aus bekannten, gesicherten Strukturergebnissen entwickelt wurden, kann man sagen, daß die Ergebnisse der Strukturanalyse des Hexamolybdations und des Hexawolframations sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Strukturaufklärungen befinden, d. h. daß die berechneten M——O-Bindungslängen "richtig" sind.

4.5.4. Die Struktur der Kationen

Die Lage der Kationen im Verhältnis zu den Anionen ergibt sich aus den Abb. 18 bis 20. Die Abb. 27 und 28 zeigen die Kationen mit Nummerierung und Bindungslängen. Die Bindungslängen und Winkel mit Standardabweichungen sind in den Tabellen 28 und 29 (im Anhang) aufgeführt.

Im allgemeinen decken sich die erhaltenen Werte mit den in der Literatur (210) veröffentlichten. Einzig die Bindungslängen Stickstoffatome - Kohlenstoffatome sind größer als die Literaturwerte, z. B. für Tetramethylammoniumionen (210), N——C gleich 1,47 [Å], während hier ein Mittelwert von 1,54(3) [Å] gefunden wurde (kleinster Wert 1,49(4) [Å], größter Wert 1,58(4) [Å]). Der Mittelwert der Kohlenstoffatom - Kohlenstoffatom-

bindungslängen beträgt 1,52(5) (von 1,34 bis 1,60) [Å]
Die Winkelwerte C——N——C an beiden Stickstoffatomen ergaben im Mittel den Tetraederwinkel 109,5(17) (von 104,1 bis 114,2) [Grad] und die Winkel in den Kohlenstoffketten N——C——C und C——C——C den Mittelwert von 111,9(24) (von 106,1 bis 118,3) [Grad]. Da die Kohlenstoffketten an einer Seite jeweils am Rest $-NR_3$ befestigt und auf der anderen frei beweglich sind, ist in Richtung auf dieses freie Ende eine immer größere Temperaturbewegung zu erwarten (ähnlich wie beim Tributylammoniumdekawolframat (63,64)). Tatsächlich ist dies durchschnittlich auch der Fall (Tabelle 3). Gleichzeitig erhöhen sich die Standardabweichungen der Ortsparameter und der Bindungslängen. Besonders große Temperaturfaktoren weisen die Kohlenstoffatome C114 und C122 bis C124 auf. Es ist möglich, daß es sich hier nicht um Temperaturbewegung, sondern um von Elementarzelle zu Elementarzelle unterschiedliche Aufenthaltsorte dieser Kohlenstoffkettenglieder handelt. Gestützt wird diese Vermutung durch die flachen und sehr breiten Maxima dieser Atome in der Differenzfouriersynthese, auch ist eine derartige mangelnde Fixierung der aliphatischen Reste aufgrund der räumlichen Gegebenheiten vorstellbar.

4.5.5. Wasserstoffatomlagen und Signifikanztest

Zur Feststellung der restlichen Elektronendichte $[e/Å^3]$ wurde eine Differenzfouriersynthese mit allen verfeinerten Werten berechnet. Hierbei ergaben sich, wie erwartet, verschwommene Maxima im Bereich der Anionen (speziell der Wolframatome) bis in Höhe von 0,8 $[e/Å^3]$, was auf eine gute Auflösung der Positions- und Temperaturparameter der Wolframatome hinweist. Es wurden außerdem Restmaxima bis 0,7 $[e/Å^3]$ im Bereich um die Kohlenstoffatome gefunden und zwar in Abständen (ca. 1 $[Å]$), die C——H-Bindungen entsprechen. Die Schwierigkeit bei der Suche von Wasserstoffatomen besteht vor allem prinzipiell in dem stark unterschiedlichen Gehalt an Elektronen der im Molekül beteiligten Atome: Neben 6 Wolframatomen mit je 74 Elektronen sind 72 Wasserstoffatome mit je einem Elektron vorhanden. Bei entsprechenden Molybdänstrukturen sind Angaben über die Wasserstoffatome schon gemacht worden (104,221). Für das Parawolframat-Z (R = 8,1%) hat R. Allmann die Lage der nichtsauren Wasserstoffatome angegeben (74), wenn auch aufgrund von Berechnungen der Bindungsstärken.

Zum Versuch, die Wasserstoffatome mit Hilfe der restlichen Elektronendichte zu finden, wurden verschiedene Differenzfouriersynthesen berechnet:

ohne die Elektronendichte von

a) W, O, N Temperaturfaktoren anisotrop

b) W, O, N T. anisotrop, C T. isotrop

c) W, O, N T. anisotrop, C T. anisotrop

d) und e) wie b) und c), zusätzlich mit berechneten oder "gefundenen" H-Atomen, T. isotrop

Bei der Berechnung der anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome sank der R-Wert (G 13) von 4,586% auf 4,3913%. Um entscheiden zu können, ob diese Verbesserung signifikant oder allein durch die Vermehrung der Parameter entstanden ist, wurde der Signifikanztest von W. C. Hamilton (222) durchgeführt.

$$X = \frac{R_Q}{R_D} \qquad \text{(G 34)}$$

R_Q = R-Wert zu Beginn

R_D = R-Wert mit zusätzlichen Parametern

X = Testgröße

Der Wert X wird verglichen mit Tabellenwerten für $X_{b;n-m;\alpha}$

$$X_{b;n-m;\alpha} = \left[\frac{b}{n-m} \cdot F_{b;n-m;\alpha} + 1\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(G 35)}$$

F = Quotient der Quadrate der Standardabweichungen (Varianzenquotient)

b = Anzahl der zusätzlichen Parameter von R_Q nach R_D

n = Anzahl der Reflexe

m = Anzahl der Parameter (R_0)

α = Maß für die Wahrscheinlichkeit

Die Werte für $X_{b;n-m;\alpha}$ sind für verschiedene Werte von α tabelliert (222). Sie wurden wegen der großen Anzahl an Parametern und Reflexen extrapoliert. Der Wert X muß größer sein als der Wert $X_{b;n-m;\alpha}$, um für die angegebene Wahrscheinlichkeit eine positive Aussage machen zu können.

Die Berechnung ergab:

$$n = 5065 \qquad n-m = 4517$$

$$m = 548 \qquad b = 160$$

$$X = \frac{R_Q}{R_0} = \frac{4,586}{4,3913} = 1,0444$$

mit den gewichteten R-Werten (G 14):

$$R_Q = 4,7552$$

$$R_0 = 4,5954$$

$$X = 1,0348$$

$$X_{160;4517;0,005} = 1,0193$$

Ergebnis: R_0 ist mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von 99,5% signifikant besser als R_Q, d. h. die Werte sprechen für die Angabe von anisotropen Schwingungen der Kohlenstoffatome.

Zusätzlich zu den Differenzfouriersynthesen wurden mit Hilfe des Rechenprogrammteils "BONDAT" 48 Wasserstoffatompositionen der jeweils ersten drei Kohlenstoffatome jeder Butylkette berechnet. Dies geschah auf der Grundlage der bekannten tetraedrischen Anordnung der Atome bei den aliphatischen Ketten. Mit diesen Werten konnte gezielt nach den H-Atomen in den "E-maps" gesucht werden.

Die "gefundenen" (Restmaxima im Bereich der anisotrop verfeinerten Kohlenstoffatome bis 0,6 $[e/Å^3]$) und berechneten Wasserstoffatomlagen waren dann Grundlage einer Kleinste-Quadrateverfeinerung, wobei die Temperaturfaktoren zu Beginn auf U = 0,08 $[Å^2]$ gesetzt wurden. Zur rechnerischen Erzeugung der 8 • 3 = 24 Endwasserstoffatome (an den jeweils vierten Kohlenstoffatomen jeder Kette) mußte die Position von wenigstens einem H-Atom der CH_3-Gruppe aus den Differenzfouriersynthesen gefunden werden, da aufgrund der geringen Energieschwelle von 3 kcal/Mol (223) nicht unbedingt davon ausgegangen werden konnte, daß die Wasserstoffatome auf Lücke stehen.

Differenzfouriersynthesen d) und e) mit den so bestimmten Wasserstoffatomen brachten ein weiteres Absinken der Elektronendichtemaxima auf etwa 0,4 $[e/Å^3]$. Bei der Verfeinerung stellte sich heraus, daß etwa

die Hälfte der Wasserstoffatome mit zu großen Temperaturfaktoren berechnet wurden oder Ortskoordinaten entstanden, die zu kurz oder zu lang für chemisch sinnvolle Kohlenstoffatom - Wasserstoffatombindung waren. Es ließ sich aus dem Datenmaterial abschließend für die einzelnen Wasserstoffatome nicht mit ausreichender Genauigkeit entscheiden, ob sich an der berechneten Stelle tatsächlich ein Wasserstoffatom befindet. Durchschnittlich ergab sich jedoch bei der Verwendung der mit "BONDAT" berechneten Wasserstoffatompositionen (ohne Endwasserstoffatome) und einmaliger Verfeinerung eine signifikante Verbesserung (mit 99,5% statistischer Wahrscheinlichkeit) des R-Wertes (auf 4,266%) gegenüber dem R-Wert ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome.

$X = 1{,}0294$ mit konventionellen R-Werten

$X = 1{,}0401$ mit gewichteten R-Werten

$X_{191;4328;9005} = 1{,}0220$

Es werden deshalb hier nur die mit "BONDAT" berechneten Ortsparameter der 48 Wasserstoffatome (ohne die H-Atome der CH_3-Gruppen) angeführt (Tabelle 26).

Die Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen kann bei dieser Struktur ausgeschlossen werden. Die Entfernung der Kohlenstoffatome von den Sauerstoffatomen ist größer, als die Summe der van der Waals' schen Radien,

Tabelle 26

Fraktionelle Atomkoordinaten der Wasserstoffatome ohne CH_3-Gruppen, berechnet mit "BONDAT".

Atom	x	y	z
H1111	0.3039	0.1815	0.9380
H1112	0.3983	0.2525	0.9457
H1121	0.4440	0.2824	-0.0488
H1122	0.3513	0.1975	-0.0639
H1131	0.4036	0.4720	-0.0231
H1132	0.3152	0.4141	0.0352
H1211	0.7138	-0.0043	0.0457
H1212	0.6327	-0.0718	-0.0270
H1221	0.7012	0.2083	0.0555
H1222	0.6055	0.1564	0.0696
H1231	0.6238	0.1500	0.0489
H1232	0.7197	0.1951	0.0320
H1311	0.6559	-0.0529	0.2064
H1312	0.6509	0.1110	0.2425
H1321	0.7711	0.0049	0.1938
H1322	0.7650	0.1594	0.2062
H1331	0.8385	0.2258	0.3616
H1332	0.7514	0.2345	0.4391
H1411	0.4750	0.1097	0.9018
H1412	0.4542	-0.0575	0.7877
H1421	0.4629	0.0254	0.6370
H1422	0.4823	0.1930	0.7508
H1431	0.5898	0.1651	0.7914
H1432	0.5688	-0.0075	0.6891
H2111	0.0160	0.2185	0.5171
H2112	0.0492	0.1519	0.5911
H2121	0.0087	0.4257	0.7189
H2122	-0.0271	0.2882	0.7569
H2131	0.9473	0.1633	0.7033
H2132	0.9829	0.3112	0.6809
H2211	0.1098	0.5029	0.6099
H2212	0.1848	0.4669	0.5018
H2221	0.0427	0.2914	0.3922
H2222	0.0695	0.4591	0.4094
H2231	0.9244	0.4105	0.5525
H2232	0.9383	0.5866	0.6390
H2311	0.1504	0.1191	0.4652
H2312	0.1135	0.1611	0.3750
H2321	0.2282	0.3071	0.3492
H2322	0.2660	0.2838	0.4517
H2331	0.2006	0.0542	0.2230
H2332	0.2939	0.1373	0.2275
H2411	0.2291	0.4179	0.6251
H2412	0.1538	0.4454	0.7345
H2421	0.1334	0.2104	0.7091
H2422	0.2170	0.2041	0.6186
H2431	0.2405	0.2712	0.8250
H2432	0.2762	0.4136	0.7939

außer zwischen dem Kohlenstoffatom C132 und dem Sauerstoffatom O6, wo der Abstand 3,18(4) [Å] beträgt und damit einer Berührung der beiden Atome entspricht (224,225). Allerdings könnte dieser Abstand bei dazwischenbefindlichem Wasserstoffatom auch einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung entsprechen (223,224,225-228) (Einbettung des Wasserstoffatoms in die Elektronenwolke der beiden Bezugsatome). Tatsächlich befinden sich jedoch die beiden Wasserstoffatome H1321 und H1322 des Kohlenstoffatoms C132, gespreizt durch den Tetraederwinkel von 109,5 [Grad],symmetrisch außerhalb der Verbindungslinie C132...O6, sodaß ein größerer O...H-Abstand resultiert. Die Berechnung ergibt mit: H1321...O6, d = 2,70 Å und H1322...O6, d = 2,72 [Å] wiederum Abstände, die mit den Summen der van der Waals' schen Radien des Wasserstoff- (1,20 [Å]) und Sauerstoffatoms (1,52 [Å]) in Einklang stehen (224,225,227). Auch an anderen Stellen können auf Grund der gefundenen Abstände keine starken Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffs angenommen werden.

Erwartungsgemäß kann sich das positiv geladene, tetraedrisch von Kohlenstoffatomen umgebene Stickstoffatom den Anionen nicht soweit nähern, daß eine Einwirkung möglich wäre, wie dies etwa beim Tributylammoniumdekawolframat über eine N...H...O-Wasserstoffbrücke mit

einer Entfernung von ca 3 [Å] der Fall ist (63,64). Die kürzeste Entfernung eines Stickstoff- und eines Sauerstoffatoms beträgt (N1...O2) 4,06 [Å]. Die kürzeste Entfernung zwischen einem Stickstoffatom und einem Wolframatom ist der Abstand N2...W1 mit 5,163 [Å].

4.5.6. Diffuse Beugungserscheinungen

Auf sehr lange (2 - 3 Wochen) belichteten Filmaufnahmen erkennt man neben den Braggreflexen diffuse Schwärzungen, die sich als Beugungsbilder interpretieren lassen, die durch starre, fehlgeordnete oder schwingende Atomgruppen verursacht sind. Beide Ursachen können auch kombiniert vorkommen (63,229-231). Als starre Körper kommen auch hier, wie bei der Librationsbewegung (Kap.4.5.2.2.)die Anionen in Betracht. Die Kräfte der Atome des starren Körpers untereinander sind viel stärker als die zu den umgebenden Atomen (van der Waals'sche Kräfte). Von U. Gerlach ist neben dem Tetrabutylammoniumhexawolframat auch das Tributylammoniumdekawolframat auf diese diffusen Beugungsmuster hin untersucht worden (231,63). Im Gegensatz zum Hexawolframat zeigen die diffusen Schwärzungen durch das Dekawolframat eine Feinstruktur. Dies wird durch die Korrelation von etwa fünf starren Körpern in einer Achsenrichtung, d. h. die kooperative Kopplung der Fehlordnung und/oder Schwingung, erklärt. Die diffusen Beugungsbilder ließen

sich auch mit mathematischen Modellen (mit und ohne Kopplung) in befriedigender Weise simulieren. Diese Deutung ist mit den Ergebnissen der Strukturanalyse der beiden Wolframate in Einklang. Die Einbettung der annähernd kugelförmigen Hexawolframationen in die, durch die freie Drehbarkeit der Kohlenwasserstoffketten anpassungsfähigen Kationen, lassen ohne Wasserstoffbrücken und sterische Zwänge keine Kopplung erwarten. Beim Dekawolframat läßt sich jedoch eine solche Korrelation auf Grund der ausgebildeten Wasserstoffbrücken (Kap.4.5.5.)und der Verzahnung der Anionen in einer Achsenrichtung verstehen. Die Frage, ob die Fehlordnung und/oder Schwingung durch das Metallatomgerüst allein oder durch das ganze Anion bewirkt ist, wird für das Dekawolframat mit einiger Wahrscheinlichkeit dahingehend beantwortet, daß das Anion als Ganzes für die diffuse Beugung verantwortlich ist. Eine Entscheidung über die Ursache(n) der diffusen Schwärzungen läßt sich erst mit Hilfe von Aufnahmen bei tiefen Temperaturen treffen, da hierdurch Anteile, die durch Schwingungen verursacht sind, geringer werden.

5. Zusammenfassung

Zur Aufklärung der Aggregationsvorgänge beim Ansäuern von Alkaliwolframatlösungen werden weitere Röntgenstrukturdaten benötigt. Als Beitrag hierzu wurden Einkristalle des Tributylammonium(5:24)-Wolframats, dessen IR-Spektrum die nahe Verwandtschaft zum "echten" Metawolframat zeigt, gezüchtet und eine Gitterkonstantenbestimmung durchgeführt. Sie könnte die Grundlage einer zukünftigen Strukturaufklärung sein. Die Herstellung von Einkristallen des Ammoniumparawolframat-B (Zwischenprodukt bei der zeitgesteuerten Umwandlung von Parawolframat-A- zum Parawolframat-Z-Ion, alle mit der Azidifikation x = 1,167) ließ sich nicht verwirklichen. Bessere Möglichkeiten werden sich bieten, wenn es gelingt, Salze mit organischen Kationen zu erzeugen.

Das Hexawolframation läßt sich mit Hilfe spezieller, großer Kationen aus wäßriger Lösung ausfällen, doch weiß man noch nichts über seine Rolle im p_H- und zeitabhängigen Gleichgewichtsschema (Abb. 1) der Isopolywolframatsäuren. Vom Tantal, Niob und Molybdän sind Anionen gleicher Bauart bekannt, für die im Rahmen einer Normalkoordinatenanalyse (R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs) die Zuordnung der Banden in den IR- und Ramanspektren erfolgt ist. Als Wolframverbindung wurde das durch Esterhydrolyse hergestellte Tetrabutyl-

ammoniumhexawolframat $\left[N(C_4H_9)_4\right]_2\left[W_6O_{19}\right]$ verwendet. Von G. Henning und A. Hüllen sind Metallabstände und Abstände Metall - zentrales Sauerstoffatom bestimmt worden. Zur Verbesserung von Kraftkonstanten und damit der Zuordnung von Banden von gemischten Isopolyanionen mit M_6O_{19}-Struktur, sowie zum Vergleich mit anderen Verbindungen, die ähnliche Strukturelemente oder Teile davon enthalten, wurde eine Röntgenstrukturuntersuchung mit Hilfe dreidimensionaler Diffraktometerdaten durchgeführt. Es gelang, die bis jetzt genaueste Wolframstrukturverfeinerung (R-Wert = 4,6%) zu erhalten.

Die Zellparameter des triklinen Gitters, $P\bar{1}$, wurden bestimmt zu: a = 19,815(16), b = 11,803(3), c = 12,691(8) [Å], α = 118,01(2), β = 77,27(3), γ = 108,46(5) [Grad], V = 2476,4 [Å^3], Z = 2, D_x = 2,537 [g/cm^3]. Wegen des hohen Wertes von μ = 262,2 [cm^{-1}] wurden die Reflexintensitätsmessungen zur Erleichterung der Absoptions- und Extinktionskorrektur an einer Einkristallkugel durchgeführt. Es wurden Intensitäten von 6081 Reflexen in einem Bereich bis Θ = 55 [Grad] gemessen.

Die Verfeinerung der gesamten Struktur nach der "least square" -Methode ergab eine Bestätigung der angenommenen Voraussetzungen und Ergebnisse der Normalkoordina-

tenanalyse. Für die Metallabstände und die Bindungslänge Metall - zentraler Sauerstoff wurde mit Hilfe der anisotropen Temperaturfaktoren der Wolframatome eine Korrektur der aufgrund der Librationsbewegung (Betrachtung des Anions als "rigid body") verkürzten Distanzen durchgeführt. Die Bindungslängen der terminalen Sauerstoffatome, W——O_t (von 1,673 bis 1,713) 1,693(17) [Å] sprechen für einen weitgehenden Doppelbindungscharakter (σ- und pπ-dπ-Bindung), diejenigen von den Metallatomen zu dem zentralen Sauerstoffatom, W——O_c (von 2,330 bis 2,342) 2,334(1) [Å] für eine schwache Bindung mit ionischem Charakter. Die Bindungen Metall - kantenverbrückende Sauerstoffatome, W——O_b (von 1,892 bis 1,948) 1,924(14) [Å] lassen sich am besten als kovalente Einfachbindungen beschreiben. Ihre Streuung wird im Vergleich mit anderen Verbindungen, besonders der Mo——O_b-Bindungen im Hexamolybdat - Cyclophosphazen, diskutiert. Die Schwankung der M——O_b-Bindungen, die bei Molybdänverbindungen als regelmäßig alternierend gefunden werden, sind, neben der eindimensionalen Verschiebung der Metallatome in Richtung auf das O_t ("one corner displacement"), das Resultat einer zusätzlichen Verzerrung ("three corner displacement"), deren Endpunkt die Bildung eines Tetraeders wäre. Insgesamt fügen sich die erhaltenen Ergebnisse, wie sich auch aus einer Bindungsordnungs-

berechnung ergibt, sinnvoll in das bekannte Datenmaterial der Polymetallationen ein.

Von den Kationen konnten die Stickstoff- und alle Kohlenstoffatome in der Differenzfouriersynthese entdeckt werden. Eine "least square" -Verfeinerung mit Wasserstoffatompositionen brachte zwar eine signifikante Verbesserung des Zuverlässigkeitsindexes auf 4,3%, aber in bezug auf das einzelne Wasserstoffatom konnte keine eindeutige Entscheidung getroffen werden. Aufgeführt sind die mit der Tetraedergeometrie als Grundlage berechneten Positionen von 48 Wasserstoffatomen. Die Einbettung der Wolframationen in die Kationenstruktur schließt Wasserstoffbrücken und sterische Behinderungen aus. Dies wird durch die von U. Gerlach angefertigten Weissenbergfilmaufnahmen (Belichtungszeit: mehrere Wochen) bestätigt. Die erkennbaren diffusen Schwärzungen zwischen den Braggreflexen, die auf thermische Schwingungen und/oder Fehlordnung der starren Anionenkörper zurückzuführen sind, weisen keine Feinstruktur auf, d. h. die Anionen korrelieren nicht miteinander wie dies z. B. beim Tributylammoniumdekawolframat der Fall ist.

6. A N H A N G

6.1. Experimentelles

Darstellung von Wolfram(VI)-säuretetramethylester über Wolframoxidtetrachlorid (151,110,109)

$WOCl_4$

150 g Wolframtrioxid werden mit 300 ml Dischwefeldichlorid (frisch destilliert, Kp = 137°C) auf dem Oelbad 8 Stunden bei 140°C und 2 Stunden bei 175°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man das überschüssige S_2Cl_2 von den roten, nadelförmig ausgeschiedenen Kristallen ab, schüttelt diese mehrmals mit gut getrocknetem (P_4O_{10}) Kohlendisulfid durch und saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Der Rest des CS_2 wird durch einen trockenen ($CaCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$) Stickstoffstrom bei einer Oelbadtemperatur von 100°C (3 - 5 Std.) entfernt.

Um das hauptsächlich entstandene $WOCl_4$ von der geringen Menge mitentstandenem WO_2Cl_2 und nicht umgesetztem WO_3 zu trennen, wird eine Sublimation durchgeführt.

Bei Normaldruck wird dazu das sehr feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Reaktionsprodukt in einem schwer schmelzbaren Rohr in einen elektrisch heizbaren Röhrenofen eingeführt und auf 220°C erhitzt, damit sich das $WOCl_4$ (Sp = 212°C) in reiner Form ($WOCl_2$, Sp = 266°C) im unbeheizten Teil des Rohres als orangefarbene, faserige Kristalle niederschlagen kann (Aufbewahrung un-

ter Stickstoff).

$WO(OCH_3)_4$

10 g $WOCl_4$ werden in ca. 150 ml trockenem, thiophenfreiem Benzol suspendiert. Man fügt 15 ml absoluten Methanol zu.

Das Reaktionsgemisch wird ca. 20 Minuten unter Rückfluß ($CaCl_2$-Rohr gegen Luftfeuchtigkeit) zum Sieden erhitzt. Man leitet einen trockenen Strom Stickstoff hindurch, der einen Teil des entstehenden Chlorwasserstoffs aus dem Reaktionsgefäß entfernt.

$$WOCl_4 + 4CH_3OH \rightleftharpoons WO(OCH_3)_4 + 4HCl \qquad (p)$$

Um überschüssiges HCl zu binden, wird nach dem Erkalten gut getrocknetes Ammoniak (Natronkalk, Kaliumhydroxid und Natriumdraht) eingeleitet. Wenn die Lösung kein HCl mehr enthält, wird der entstandene Niederschlag von Ammoniumchlorid mit Hilfe einer Druckfilternutsche von der Lösung getrennt und mit einem Gemisch von absolutem Äthanol/Benzol (1:1) gewaschen.

Die klare Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Vakuumrotationsverdampfer auf ca. 5 ml eingeengt. Es fallen farblose, nadelförmige Kristalle von $WO(OCH_3)_4$ aus. Der Ester wird zweckmäßig in äthanolischer Lösung aufbewahrt. Er ist feuchtigkeits- und

lichtempfindlich.

Dastellungsmethoden für Tetrabutylammoniumbase (110,152,153,154):

1. Durch Umsetzung von Tetrabutylammoniumchlorid mit KOH in Isopropanol.
2. In methanolischer Lösung wird Tetrabutylammoniumjodid mit Silberoxid geschüttelt.
3. Durch Behandlung eines basischen Ionenaustauschers mit der Lösung eines Tetrabutylammoniumsalzes.

Darstellungsmethode für Natriummetawolframat (Vorschrift G. Schott und C. Harzdorf, 89):

Eine siedende Lösung von NaOH wird mit einer Aufschlämmung von $WO_3 \cdot H_2O$ in Wasser beschickt und ca. 2 Stunden unter Rühren weiter erhitzt. Die Suspension soll zum Schluß noch eine leicht gelbe Färbung aufweisen. Von nicht umgesetztem $WO_3 \cdot xH_2O$ wird die Lösung klar abgetrennt und im Rotationsverdampfer bis zur sirupösen Konsistenz eingeengt. Restliches Wasser läßt sich im Exikator über NaOH entfernen. Da sich die Ausscheidung von kolloidalem WO_3 nicht verhindern läßt, wird das Produkt in der dreifachen Menge aufgelöst und noch dreimal umkristallisiert.

Tabelle 27

Tabelle der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren. Als unbeobachtet eingestufte Reflexe sind durch ein L vor dem F_o-Wert gekennzeichnet.

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
3	-11	0	627	622	6	-8	0	792	751	10	-6	0	1276	1286
4	-11	0L	135	51	7,	-8	0	503	569	11	-6	0	468	549
5	-11	0	314	305	8	-8	0	610	519	12	-6	0	548	551
6	-11	0	275	341	9	-8	0	1352	1390	13	-6	0	409	363
7	-11	0	345	303	10	-8	0L	148	116	14	-6	0	686	689
0	-10	0L	147	201	11	-8	0	728	758	15	-6	0	294	258
1	-10	0	1255	1145	12	-8	0	297	327	16	-6	0	414	396
2	-10	0	773	797	13	-8	0	288	339	17	-6	0	221	181
3	-10	0	623	469	14	-8	0	897	837	18	-6	0	508	443
4	-10	0	788	797	15	-8	0	715	686	19	-6	0	378	355
5	-10	0	239	114	16	-8	0	1056	1023	0	-5	0	878	902
6	-10	0L	145	264	17	-8	0	262	293	1	-5	0	516	476
7	-10	0	214	255	0	-7	0	280	269	2	-5	0	1695	1909
8	-10	0	312	238	1	-7	0L	139	111	3	-5	0	1030	1085
9	-10	0	799	838	2	-7	0	749	734	4	-5	0	2676	2813
10	-10	0	273	281	3	-7	0L	169	216	5	-5	0	2019	2174
11	-10	0	457	521	4	-7	0	1320	1217	6	-5	0	1905	1829
12	-10	0	387	374	5	-7	0	652	611	7	-5	0	1218	1277
13	-10	0L	139	179	6	-7	0	502	462	8	-5	0	474	614
0	-9	0	1449	1403	7	-7	0	940	929	9	-5	0	440	450
1	-9	0	350	319	8	-7	0	447	434	10	-5	0	615	658
2	-9	0	1042	941	9	-7	0L	164	14	11	-5	0	1096	1115
3	-9	0	652	636	10	-7	0	371	295	12	-5	0	341	356
4	-9	0	211	179	11	-7	0	379	304	13	-5	0	591	640
5	-9	0	899	838	12	-7	0	229	288	14	-5	0	289	266
6	-9	0	295	293	13	-7	0	617	602	15	-5	0	383	379
7	-9	0	521	451	14	-7	0	488	512	16	-5	0	515	505
8	-9	0	1324	1344	15	-7	0	1549	1489	17	-5	0	797	789
9	-9	0L	149	75	16	-7	0	258	241	18	-5	0	344	336
10	-9	0	1428	1424	17	-7	0	885	851	19	-5	0	970	913
11	-9	0	370	373	18	-7	0L	135	16	20	-5	0	453	433
12	-9	0	413	385	0	-6	0	1563	1460	0	-4	0	726	793
13	-9	0L	144	164	1	-6	0	339	412	1	-4	0	2166	2370
14	-9	0	463	428	2	-6	0	192	41	2	-4	0	573	449
15	-9	0L	140	67	3	-6	0	292	255	3	-4	0	3815	4362
0	-8	0L	146	86	4	-6	0	518	489	4	-4	0	1239	1327
1	-8	0	813	761	5	-6	0	493	248	5	-4	0	3317	3486
2	-8	0L	144	54	6	-6	0	1549	1539	6	-4	0	1813	1981
3	-8	0	230	185	7	-6	0L	137	149	7	-4	0	337	341
4	-8	0	413	410	8	-6	0	234	245	8	-4	0	1180	1251
5	-8	0	598	503	9	-6	0	480	545	9	-4	0	297	263

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
10	-4	0L	136	205	19	-2	0	508	442	13	1	0	607	672
11	-4	0	1391	1461	20	-2	0	744	722	14	1	0	271	258
12	-4	0	389	414	2	-1	0	220	264	15	1	0	393	401
13	-4	0	1549	1595	3	-1	0	2636	2906	16	1	0	480	439
14	-4	0	522	518	4	-1	0	1108	1185	17	1	0	461	382
15	-4	0L	145	42	5	-1	0	468	571	18	1	0	238	276
16	-4	0	778	765	6	-1	0	1490	1523	19	1	0	565	509
17	-4	0	818	800	7	-1	0L	133	38	0	2	0	221	130
18	-4	0	526	553	8	-1	0	688	794	1	2	0	187	90
19	-4	0	256	300	9	-1	0	1641	1684	2	2	0	1545	1541
20	-4	0	329	301	10	-1	0	540	590	3	2	0	1433	1509
0	-3	0	990	1098	11	-1	0	249	173	4	2	0	1716	1815
1	-3	0	1692	1701	12	-1	0	234	149	5	2	0	3173	3412
2	-3	0	3262	3589	13	-1	0	1384	1445	6	2	0	625	613
3	-3	0L	133	83	14	-1	0	274	191	7	2	0	3249	3502
4	-3	0	2958	3127	15	-1	0	461	507	8	2	0	1500	1572
5	-3	0	428	450	16	-1	0	283	297	9	2	0	797	826
6	-3	0	258	122	17	-1	0	820	830	10	2	0	1194	1183
7	-3	0	1311	1265	18	-1	0	272	129	11	2	0	506	495
8	-3	0	1023	1086	19	-1	0	835	808	12	2	0	892	894
9	-3	0	1944	1969	20	-1	0L	139	180	13	2	0L	147	165
10	-3	0	538	567	2	0	0	3804	5359	14	2	0	384	359
11	-3	0	1090	1099	3	0	0	282	396	15	2	0	898	859
12	-3	0	2245	2365	4	0	0	194	168	16	2	0L	146	111
13	-3	0L	142	40	5	0	0	1644	1648	17	2	0	238	232
14	-3	0	1000	1079	6	0	0	438	355	18	2	0	515	414
15	-3	0	337	313	7	0	0	1044	1060	0	3	0	1001	1097
16	-3	0	599	559	8	0	0	988	1096	1	3	0	1661	1656
17	-3	0L	152	261	9	0	0	896	923	2	3	0L	132	37
18	-3	0	725	709	10	0	0	332	332	3	3	0	983	1098
19	-3	0	495	456	11	0	0	555	546	4	3	0	1223	1201
20	-3	0	436	401	12	0	0	1306	1341	5	3	0L	133	105
0	-2	0	262	130	13	0	0	650	667	6	3	0	1613	1723
1	-2	0	219	330	14	0	0	1310	1376	7	3	0	451	451
2	-2	0	808	788	15	0	0L	145	27	8	3	0	249	138
3	-2	0	1119	1233	16	0	0L	149	104	9	3	0	487	420
4	-2	0L	131	60	17	0	0L	147	20	10	3	0	1219	1230
5	-2	0	1180	1191	18	0	0	218	237	11	3	0	1125	1138
6	-2	0	231	219	19	0	0	343	372	12	3	0	536	549
7	-2	0	1974	2034	1	1	0	2976	3591	13	3	0	1096	1139
8	-2	0	1440	1577	2	1	0L	117	73	14	3	0	605	569
9	-2	0	677	773	3	1	0	641	578	15	3	0	271	299
10	-2	0	1524	1635	4	1	0	3487	3928	16	3	0	635	590
11	-2	0	1105	1112	5	1	0	617	554	17	3	0	383	362
12	-2	0	286	317	6	1	0	3702	4175	0	4	0	753	783
13	-2	0	825	917	7	1	0	986	1044	1	4	0	444	471
14	-2	0	631	665	8	1	0	2915	3125	2	4	0	1080	1026
15	-2	0L	146	166	9	1	0	1275	1437	3	4	0L	136	210
16	-2	0	352	364	10	1	0L	135	218	4	4	0	1680	1706
17	-2	0	585	575	11	1	0L	138	92	5	4	0L	134	156
18	-2	0	1170	1114	12	1	0	684	626	6	4	0	685	716

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
7	4	0	879	896	11	7	0L	149	147	9	-10	1	217	182	10	-8	1	1146	1146	-4	-6	1	675	692	11	-5	1	869	897
8	4	0	466	403	12	7	0	282	313	10	-10	1	715	754	11	-8	1L	154	39	-3	-6	1	3004	3175	12	-5	1L	150	103
9	4	0	1555	1667	0	8	0L	142	86	11	-10	1	384	304	12	-8	1	478	488	-2	-6	1	291	276	13	-5	1	792	686
10	4	0	269	244	1	8	0	872	882	12	-10	1L	152	111	13	-8	1	603	624	-1	-6	1	2262	2340	14	-5	1	671	634
11	4	0	997	1045	2	8	0	263	156	13	-10	1L	146	112	14	-8	1L	151	106	0	-6	1L	142	150	15	-5	1	258	219
12	4	0	869	878	3	8	0L	147	77	14	-10	1	486	430	15	-8	1	1213	1222	1	-6	1	486	490	16	-5	1	230	165
13	4	0L	147	163	4	8	0	459	432	-8	-9	1	260	243	16	-8	1	225	77	2	-6	1L	141	146	17	-5	1	752	728
14	4	0	357	307	5	8	0L	148	44	-7	-9	1L	146	13	17	-8	1	788	804	3	-6	1	504	504	18	-5	1	361	310
15	4	0	281	210	6	8	0	638	615	-6	-9	1	393	421	18	-8	1	283	270	4	-6	1	1000	1066	19	-5	1L	148	95
16	4	0	474	482	7	8	0	822	738	-5	-9	1	441	454	-12	-7	1L	146	98	5	-6	1	1324	1389	20	-5	1	392	425
0	5	0	891	902	8	8	0	352	285	-4	-9	1	1024	987	-11	-7	1	323	323	6	-6	1	1436	1476	-16	-4	1L	146	65
1	5	0	2152	2227	9	8	0	900	880	-3	-9	1L	151	89	-10	-7	1L	151	7	7	-6	1	579	534	-15	-4	1	269	226
2	5	0	212	196	10	8	0L	138	126	-2	-9	1	1172	1193	-9	-7	1	909	893	8	-6	1	556	544	-14	-4	1	224	182
3	5	0	3667	3833	0	9	0	1425	1401	-1	-9	1	1099	1086	-8	-7	1	545	587	9	-6	1	1231	1242	-13	-4	1L	156	218
4	5	0L	138	127	1	9	0	352	296	0	-9	1	693	689	-7	-7	1	369	402	10	-6	1	806	782	-12	-4	1L	155	180
5	5	0	2339	2448	2	9	0	739	722	1	-9	1	1101	1094	-6	-7	1	341	347	11	-6	1	1812	1812	-11	-4	1	327	272
6	5	0	572	507	3	9	0	585	515	2	-9	1	299	234	-5	-7	1	436	414	12	-6	1	700	693	-10	-4	1	1154	1222
7	5	0L	139	163	4	9	0L	145	9	3	-9	1L	153	69	-4	-7	1	1081	1145	13	-6	1	388	359	-9	-4	1	1508	1476
8	5	0	568	667	5	9	0L	147	250	4	-9	1	1043	1028	-3	-7	1	364	432	14	-6	1	280	319	-8	-4	1	1253	1335
9	5	0	323	280	6	9	0L	139	21	5	-9	1	802	745	-2	-7	1	1853	1892	15	-6	1	896	911	-7	-4	1	1296	1264
10	5	0L	149	124	7	9	0L	139	128	6	-9	1	1268	1251	-1	-7	1	327	275	16	-6	1L	156	211	-6	-4	1	212	257
11	5	0	324	321	0	10	0	246	201	7	-9	1	266	181	0	-7	1	950	991	17	-6	1	317	294	-5	-4	1L	140	193
12	5	0L	146	12	1	10	0	876	821	8	-9	1	1171	1145	1	-7	1	910	921	18	-6	1L	148	49	-4	-4	1	482	511
13	5	0	218	187	2	10	0L	144	129	9	-9	1	1355	1342	2	-7	1	258	146	19	-6	1	403	442	-3	-4	1L	141	42
14	5	0L	144	178	3	10	0	277	253	10	-9	1	736	739	3	-7	1	1569	1577	20	-6	1	677	652	-2	-4	1	896	899
15	5	0	680	592	0	-11	1L	143	17	11	-9	1	790	821	4	-7	1	506	545	-15	-5	1	681	602	-1	-4	1	1353	1398
0	6	0	1541	1459	1	-11	1	790	741	12	-9	1	515	458	5	-7	1	1055	1064	-14	-5	1L	150	158	0	-4	1	274	222
1	6	0	331	342	2	-11	1	330	301	13	-9	1L	152	159	6	-7	1	1433	1467	-13	-5	1	575	577	1	-4	1	2438	2526
2	6	0	3522	3614	3	-11	1	645	596	14	-9	1	562	537	7	-7	1L	148	51	-12	-5	1L	153	127	2	-4	1	2722	2682
3	6	0L	141	131	4	-11	1	283	263	15	-9	1	255	215	8	-7	1L	148	37	-11	-5	1	540	469	3	-4	1	284	213
4	6	0	3049	3185	5	-11	1	241	197	16	-9	1	552	526	9	-7	1	689	648	-10	-5	1	670	566	4	-4	1	3832	3840
5	6	0L	143	84	6	-11	1	266	238	-10	-8	1	540	499	10	-7	1	1164	1200	-9	-5	1	723	695	5	-4	1	917	882
6	6	0	698	776	7	-11	1	259	200	-9	-8	1L	149	175	11	-7	1	717	759	-8	-5	1	1469	1504	6	-4	1	1775	1815
7	6	0	655	597	8	-11	1	421	414	-8	-8	1	659	666	12	-7	1	396	388	-7	-5	1	1029	1083	7	-4	1	1594	1606
8	6	0	301	260	9	-11	1	339	374	-7	-8	1	573	612	13	-7	1	312	332	-6	-5	1	403	307	8	-4	1	257	301
9	6	0	1364	1317	10	-11	1L	143	80	-6	-8	1L	156	19	14	-7	1	917	946	-5	-5	1	624	596	9	-4	1	2059	2054
10	6	0L	147	70	11	-11	1L	142	157	-5	-8	1	793	790	15	-7	1	327	253	-4	-5	1	1880	1943	10	-4	1	344	446
11	6	0	976	980	-5	-10	1L	147	139	-4	-8	1	494	456	16	-7	1	1097	1077	-3	-5	1	784	824	11	-4	1	1904	1949
12	6	0L	144	98	-4	-10	1L	148	156	-3	-8	1	464	408	17	-7	1L	154	222	-2	-5	1	1847	1816	12	-4	1	1688	1760
13	6	0L	139	6	-3	-10	1	469	487	-2	-8	1L	152	140	18	-7	1	287	292	-1	-5	1	397	274	13	-4	1	1294	1331
0	7	0	314	269	-2	-10	1	511	483	-1	-8	1L	151	56	19	-7	1	427	440	0	-5	1L	143	23	14	-4	1	944	892
1	7	0	1320	1252	-1	-10	1	675	626	0	-8	1L	154	195	-14	-6	1	962	805	1	-5	1	1452	1395	15	-4	1	692	710
2	7	0	364	418	0	-10	1	1435	1333	1	-8	1L	152	125	-13	-6	1L	148	64	2	-5	1	690	619	16	-4	1	481	446
3	7	0	1613	1641	1	-10	1L	153	177	2	-8	1	853	873	-12	-6	1	376	337	3	-5	1	3402	3387	17	-4	1L	153	138
4	7	0L	144	82	2	-10	1	1266	1244	3	-8	1	361	302	-11	-6	1L	152	46	4	-5	1	1300	1268	18	-4	1	634	587
5	7	0	383	409	3	-10	1	488	476	4	-8	1	1761	1727	-10	-6	1L	154	162	5	-5	1	3367	3435	19	-4	1L	149	23
6	7	0	714	695	4	-10	1	482	450	5	-8	1	1198	1205	-9	-6	1	641	658	6	-5	1	1707	1677	20	-4	1L	147	79
7	7	0	397	399	5	-10	1	664	652	6	-8	1	824	810	-8	-6	1L	151	71	7	-5	1	1801	1892	-17	-3	1L	149	174
8	7	0	1639	1600	6	-10	1L	154	111	7	-8	1	1691	1714	-7	-6	1	828	880	8	-5	1	453	433	-16	-3	1	640	610
9	7	0	289	246	7	-10	1	409	345	8	-8	1	837	862	-6	-6	1	595	562	9	-5	1	664	680	-15	-3	1	1070	1039
10	7	0	1409	1372	8	-10	1	681	666	9	-8	1	682	691	-5	-6	1	1079	1127	10	-5	1	517	553	-14	-3	1	303	272

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-13	-3	1	512	523	-1	-2	1	953	538	12	-1	1	1362	1352	-12	1	1	623	637	3	2	1	1965	2032	15	3	1	645	610
-12	-3	1L	151	58	0	-2	1L	129	53	13	-1	1	865	877	-11	1	1	483	467	4	2	1	1701	1707	16	3	1L	151	230
-11	-3	1	895	927	1	-2	1	2312	2185	14	-1	1	1671	1652	-10	1	1	379	354	5	2	1	682	765	17	3	1	498	457
-10	-3	1	556	512	2	-2	1L	129	170	15	-1	1	754	800	-9	1	1	1098	1084	6	2	1	3058	3111	-19	4	1	655	615
-9	-3	1	868	938	3	-2	1	1062	1062	16	-1	1L	154	20	-7	1	1	1395	1412	7	2	1	1240	1286	-18	4	1	687	679
-8	-3	1	483	441	4	-2	1	817	927	17	-1	1	383	361	-6	1	1	2277	2321	8	2	1	1651	1718	-17	4	1	1093	1101
-7	-3	1	478	399	5	-2	1	852	814	18	-1	1	837	833	-4	1	1	3382	3293	9	2	1	1419	1418	-16	4	1	748	705
-6	-3	1	730	795	6	-2	1	2918	2937	19	-1	1L	150	11	-3	1	1	465	496	10	2	1	417	403	-15	4	1	1176	1150
-5	-3	1	991	1110	7	-2	1	1767	1823	20	-1	1	429	429	-2	1	1	1223	1143	11	2	1	1664	1629	-14	4	1	589	599
-4	-3	1	1117	1104	8	-2	1	2719	2736	-19	0	1L	145	98	-1	1	1	273	310	12	2	1	536	482	-13	4	1	1423	1382
-3	-3	1	455	441	9	-2	1	2919	2991	-18	0	1	264	233	0	1	1	3023	2861	13	2	1	1875	1887	-12	4	1	901	865
-2	-3	1	2237	2326	10	-2	1	345	326	-17	0	1	398	348	1	1	1L	128	282	14	2	1	811	798	-11	4	1	1498	1516
-1	-3	1	1268	1326	11	-2	1	1410	1496	-16	0	1	328	370	2	1	1	981	936	15	2	1	1250	1247	-10	4	1	314	334
0	-3	1	2296	2285	12	-2	1	1348	1368	-15	0	1	487	471	3	1	1	1625	1610	16	2	1	707	676	-9	4	1	226	270
1	-3	1	2263	2183	13	-2	1	698	682	-14	0	1	1298	1293	4	1	1	1302	1379	17	2	1	444	393	-8	4	1	1621	1695
2	-3	1	1705	1748	14	-2	1	1014	1022	-13	0	1	1096	1165	6	1	1	389	431	18	2	1L	146	106	-7	4	1	1416	1363
3	-3	1	2879	2916	15	-2	1	322	394	-12	0	1	2330	2332	7	1	1	4385	4387	-20	3	1L	143	162	-6	4	1L	142	179
4	-3	1	694	673	16	-2	1	605	567	-11	0	1L	147	9	8	1	1	1707	1681	-19	3	1	690	631	-5	4	1	2233	2266
5	-3	1L	142	81	17	-2	1	906	907	-10	0	1	1981	2058	9	1	1	2633	2714	-18	3	1L	151	18	-4	4	1	1735	1804
6	-3	1	1198	1170	18	-2	1	435	405	-9	0	1	446	550	10	1	1	1386	1395	-17	3	1	1110	1076	-3	4	1	624	642
7	-3	1	2142	2168	19	-2	1	1061	1029	-8	0	1	881	848	12	1	1	413	444	-16	3	1	823	852	-2	4	1	1814	1869
8	-3	1	3095	3139	20	-2	1L	152	252	-7	0	1	1397	1536	13	1	1	426	383	-15	3	1	272	245	-1	4	1	593	557
9	-3	1	1618	1617	-19	-1	1	282	315	-6	0	1	582	595	14	1	1	542	428	-14	3	1	1197	1218	0	4	1	419	378
10	-3	1	3390	3417	-18	-1	1	625	578	-5	0	1	2055	2052	15	1	1	838	824	-13	3	1	1864	1840	1	4	1	426	479
11	-3	1	875	962	-17	-1	1	254	236	-4	0	1	599	652	16	1	1	704	656	-12	3	1	1181	1165	2	4	1L	142	106
12	-3	1	2001	2069	-16	-1	1	703	722	-3	0	1	1050	913	17	1	1L	151	132	-11	3	1	1998	2017	3	4	1	2042	2120
13	-3	1	1723	1766	-15	-1	1L	155	165	-2	0	1	204	141	18	1	1	332	317	-10	3	1	522	492	4	4	1	340	378
14	-3	1	600	627	-14	-1	1	1069	1046	-1	0	1	3557	3455	19	1	1	619	658	-9	3	1L	143	27	5	4	1	1577	1573
15	-3	1	530	508	-13	-1	1	1276	1342	2	0	1L	118	73	-20	2	1	533	444	-8	3	1L	140	9	6	4	1L	144	93
16	-3	1	435	407	-12	-1	1	782	757	3	0	1	2229	2188	-19	2	1	971	948	-7	3	1	804	838	7	4	1L	148	212
17	-3	1L	154	138	-11	-1	1	2292	2393	4	0	1	1183	1231	-18	2	1	768	772	-6	3	1	440	411	8	4	1	1127	1139
18	-3	1	884	840	-10	-1	1	663	637	5	0	1	628	632	-17	2	1	778	762	-5	3	1	932	974	9	4	1	255	248
19	-3	1L	152	197	-9	-1	1	336	365	6	0	1	3289	3349	-16	2	1	930	872	-4	3	1	348	396	10	4	1	938	948
20	-3	1	579	543	-8	-1	1	1508	1400	8	0	1	2988	2963	-15	2	1	341	427	-3	3	1	1518	1595	11	4	1	1188	1181
-18	-2	1	220	139	-7	-1	1	1174	1220	9	0	1	1411	1412	-14	2	1	281	218	-2	3	1	510	473	12	4	1L	155	186
-17	-2	1	896	857	-6	-1	1	608	654	10	0	1	1666	1670	-13	2	1	911	882	-1	3	1	356	205	13	4	1	968	963
-16	-2	1	852	807	-5	-1	1	948	954	11	0	1	210	216	-12	2	1	1491	1534	0	3	1	1294	1292	14	4	1	344	298
-15	-2	1	877	853	-4	-1	1	1085	1170	12	0	1	555	625	-11	2	1L	145	156	1	3	1	1174	1313	15	4	1	288	212
-14	-2	1	673	658	-3	-1	1	260	234	13	0	1	1436	1540	-10	2	1	821	853	2	3	1	541	524	16	4	1	450	430
-13	-2	1	428	427	-2	-1	1	2318	2292	14	0	1	666	683	-9	2	1	431	394	3	3	1L	142	257	-19	5	1L	145	142
-12	-2	1	862	861	-1	-1	1	346	348	15	0	1	427	484	-8	2	1	675	678	4	3	1	252	166	-18	5	1	841	793
-11	-2	1L	146	140	2	-1	1	3321	3200	16	0	1	520	474	-7	2	1	1457	1495	5	3	1	1235	1314	-17	5	1	383	391
-10	-2	1	1246	1321	3	-1	1	354	493	17	0	1	543	544	-6	2	1	746	808	6	3	1	411	368	-16	5	1	298	302
-9	-2	1	782	844	4	-1	1	647	623	18	0	1	239	198	-5	2	1	1940	1995	7	3	1	245	302	-15	5	1	428	328
-8	-2	1	1225	1259	5	-1	1	1835	1827	19	0	1	360	365	-4	2	1L	142	136	8	3	1	413	444	-14	5	1	403	425
-7	-2	1	866	884	6	-1	1	352	488	-19	1	1	457	413	-3	2	1	792	811	9	3	1	1339	1371	-13	5	1	364	304
-6	-2	1	2362	2427	7	-1	1	517	575	-18	1	1	1231	1181	-2	2	1	1818	1804	10	3	1	1250	1232	-12	5	1	1235	1238
-5	-2	1	583	646	8	-1	1	1024	1116	-17	1	1	643	601	-1	2	1	859	788	11	3	1	1204	1233	-11	5	1	1033	1090
-4	-2	1	1227	1287	9	-1	1	687	694	-16	1	1	719	679	0	2	1	1494	1427	12	3	1	2020	2012	-10	5	1	1212	1224
-3	-2	1	1999	2082	10	-1	1	526	575	-14	1	1	746	722	1	2	1	2045	1978	13	3	1L	153	70	-9	5	1	2450	2502
-2	-2	1	1561	1529	11	-1	1	1001	1056	-13	1	1	1019	1009	2	2	1	661	729	14	3	1	1452	1452	-8	5	1	416	363

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-7	5	1	1853	1971	10	6	1	1635	1609	2	8	1L	152	8	7	-11	2	605	553	16	-9	2	332	330	8	-7	2	365	380
-6	5	1	1688	1732	11	6	1	329	299	3	8	1	343	285	8	-11	2	317	288	17	-9	2	230	234	9	-7	2	1796	1793
-5	5	1L	142	55	12	6	1	841	837	4	8	1	646	659	9	-11	2L	154	174	-10	-8	2L	153	185	10	-7	2	934	883
-4	5	1	694	753	13	6	1L	146	77	5	8	1	270	284	10	-11	2	266	206	-9	-8	2	407	370	11	-7	2	2291	2293
-3	5	1	660	635	-17	7	1	339	344	6	8	1L	152	18	11	-11	2	372	343	-8	-8	2L	156	19	12	-7	2	932	972
-2	5	1	529	454	-16	7	1	1055	1033	7	8	1L	152	32	12	-11	2	485	445	-7	-8	2L	158	136	13	-7	2	503	498
-1	5	1	578	601	-15	7	1	773	775	8	8	1	738	735	-5	-10	2	629	614	-6	-8	2	400	461	14	-7	2	515	500
0	5	1	514	486	-14	7	1	1145	1147	9	8	1L	143	128	-4	-10	2	626	600	-5	-8	2	1113	1077	15	-7	2	817	802
1	5	1	509	526	-13	7	1	722	719	-14	9	1	549	522	-3	-10	2	453	354	-4	-8	2	361	359	16	-7	2	338	297
1	5	1	2716	2705	-12	7	1	234	236	-13	9	1	229	313	-2	-10	2	1097	1077	-3	-8	2	793	747	17	-7	2	715	684
3	5	1	465	547	-11	7	1L	157	186	-12	9	1	766	715	-1	-10	2	574	585	-2	-8	2	283	255	18	-7	2L	156	226
4	5	1	2797	2834	-10	71		395	391	-11	9	1	728	722	0	-10	2	719	764	-1	-8	2	299	253	19	-7	2L	149	55
5	5	1	301	337	-9	7	1	401	367	-10	9	1	798	786	1	-10	2	1124	1109	0	-8	2	759	722	-14	-6	2L	149	119
6	5	1	991	1054	-8	7	1L	150	97	-9	9	1	1268	1248	2	-10	2L	158	90	1	-8	2	868	903	-13	-6	2	935	889
7	5	1L	147	26	-7	7	1L	151	70	-8	9	1	644	679	3	-10	2	490	498	2	-8	2	611	614	-12	-6	2	567	540
8	5	1L	153	84	-6	7	1L	149	24	-7	9	1	462	424	4	-10	2	300	272	3	-8	2	2154	2185	-11	-6	2L	165	364
9	5	1	428	424	-5	7	1	345	324	-6	9	1L	150	58	5	-10	2	525	478	4	-8	2	313	320	-10	-6	2L	161	188
10	5	1	371	409	-4	7	1	1299	1312	-5	9	1	312	323	6	-10	2	685	614	5	-8	2	2346	2351	-9	-6	2	247	225
11	5	1	711	730	-3	7	1	428	405	-4	9	1	633	605	7	-10	2L	160	191	6	-8	2	1072	1106	-8	-6	2	1579	1561
12	5	1	347	389	-2	7	1	1625	1737	-3	9	1L	152	76	8	-10	2	800	743	7	-8	2	990	997	-7	-6	2	410	384
13	5	1	378	328	-1	7	1	270	350	-2	9	1	858	826	9	-10	2	397	369	8	-8	2	452	419	-6	-6	2	1362	1327
14	5	1	339	308	0	7	1	498	573	-1	9	1	746	735	10	-10	2	820	773	9	-8	2	727	748	-5	-6	2	325	324
15	5	1	227	168	1	7	1	530	559	0	9	1	378	470	11	-10	2L	157	50	10	-8	2	502	484	-4	-6	2	751	755
-18	6	1L	144	61	2	7	1	427	458	1	9	1	490	450	12	-10	2	698	690	11	-8	2	911	897	-3	-6	2	301	336
-17	6	1	265	305	3	7	1L	155	47	2	9	1L	155	62	13	-10	2	652	615	12	-8	2	495	487	-2	-6	2	1483	1516
-16	6	1	391	412	4	7	1	347	375	3	9	1L	151	175	14	-10	2	501	446	13	-8	2	582	605	-1	-6	2	460	468
-15	6	1	784	802	5	7	1L	157	187	4	9	1L	147	72	15	-10	2	418	437	14	-8	2	428	496	0	-6	2	372	333
-14	6	1	693	709	6	7	1	288	228	5	9	1L	146	113	-8	-9	2L	150	79	15	-8	2	710	661	1	-6	2L	146	191
-13	6	1	736	391	7	7	1	971	929	6	9	1	388	366	-7	-9	2	332	315	16	-8	2	732	753	2	-6	2	871	873
-12	6	1	1045	1019	8	7	1L	156	36	-11	10	1	551	526	-6	-9	2	724	698	17	-8	2	742	720	3	-6	2	448	492
-11	6	1	485	477	9	7	1	1636	1581	-10	10	1L	146	153	-5	-9	2	760	722	18	-8	2	252	258	4	-6	2	574	577
-10	6	1	1708	1683	10	7	1	266	294	-9	10	1	653	638	-4	-9	2	1177	1126	-12	-7	2	557	494	5	-6	2	1007	1003
-9	6	1	216	118	11	7	1	998	994	-8	10	1L	147	99	-3	-9	2	1082	1063	-11	-7	2	541	500	6	-6	2	726	735
-8	6	1	1669	1702	-16	8	1	573	576	-7	10	1	347	343	-2	-9	2	345	249	-10	-7	2L	157	161	7	-6	2	1149	1051
-7	6	1	588	577	-15	8	1	676	607	-6	10	1	620	634	-1	-9	2	1075	1086	-9	-7	2L	162	130	8	-6	2	1437	1461
-6	6	1	1270	1288	-14	8	1	618	632	-4	10	1	521	544	0	-9	2	536	469	-8	-7	2L	159	132	9	-6	2	688	682
-5	6	1L	145	165	-13	8	1L	150	17	-3	10	1	1049	1003	1	-9	2	750	752	-7	-7	2	662	670	10	-6	2	2571	2629
-4	6	1	758	741	-12	8	1L	152	16	-2	10	1L	149	95	2	-9	2	340	306	-6	-7	2	442	446	11	-6	2	762	772
-3	6	1	1351	1477	-11	8	1	854	857	-1	10	1	614	637	3	-9	2L	158	43	-5	-7	2L	159	19	12	-6	2	1284	1244
-2	6	1	299	232	-10	8	1	1227	1219	0	10	1	422	377	4	-9	2	1573	1589	-4	-7	2	575	561	13	-6	2	484	478
-1	6	1	1267	1339	-9	8	1	446	471	1	10	1	257	86	5	-9	2	1195	1220	-3	-7	2	1197	1177	14	-6	2	451	416
0	6	1	631	653	-8	8	1	1478	1464	2	10	1	344	309	6	-9	2	1180	1172	-2	-7	2L	154	176	15	-6	2	298	269
1	6	1	912	893	-7	8	1	282	211	-2	-11	2L	147	12	7	-9	2	1547	1557	-1	-7	2	624	701	16	-6	2	919	913
2	6	1	720	744	-6	8	1	497	514	-1	-11	2	517	476	8	-9	2L	159	102	0	-7	2	438	444	17	-6	2	832	824
3	6	1	2371	2390	-5	8	1	295	245	0	-11	2	529	528	9	-9	2	889	845	1	-7	2	636	564	18	-6	2	270	266
4	6	1	326	347	-4	8	1L	155	102	1	-11	2	335	278	10	-9	2	567	612	2	-7	2	1453	1494	19	-6	2	224	276
5	6	1	1251	1310	-3	8	1	302	302	2	-11	2	821	764	11	-9	2	569	535	3	-7	2	670	658	20	-6	2L	146	11
6	6	1	555	584	-2	8	1	263	312	3	-11	2L	155	19	12	-9	2L	156	33	4	-7	2	1803	1767	-15	-5	2L	152	94
7	6	1L	152	64	-1	8	1L	154	89	4	-11	2	492	417	13	-9	2	637	572	5	-7	2	236	208	-14	-5	2	374	317
8	6	1	1451	1477	0	8	1	694	664	5	-11	2	269	211	14	-9	2L	159	170	6	-7	2	627	708	-13	-5	2L	162	315
9	6	1L	154	100	1	8	1L	154	147	6	-11	2L	155	118	15	-9	2	666	641	7	-7	2	228	171	-12	-5	2L	162	198

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-11	-5	2	278	336	4	-4	2	654	723	17	-3	2	631	624	-10	-1	2	2840	2874	1	0	2	259	169	13	1	2	1042	1012
-10	-5	2	487	474	5	-4	2	1236	1163	18	-3	2	718	699	-9	-1	2	1151	1196	2	0	2L	139	146	14	1	2	765	787
-9	-5	2	2163	2174	6	-4	2L	148	101	19	-3	2	639	614	-8	-1	2	1671	1770	3	0	2	232	96	15	1	2	1022	1036
-8	-5	2	649	614	7	-4	2	1293	1260	20	-3	2	866	827	-7	-1	2	646	672	4	0	2	2204	2261	16	1	2	310	316
-7	-5	2	2749	2762	8	-4	2	1845	1798	-18	-2	2	621	581	-6	-1	2L	145	85	5	0	2	1448	1364	17	1	2	985	966
-6	-5	2	322	343	9	-4	2	1685	1647	-17	-2	2	533	561	-5	-1	2	1513	1553	6	0	2	353	238	18	1	2	380	392
-5	-5	2	851	867	10	-4	2	2792	2815	-16	-2	2	819	797	-4	-1	2	617	594	7	0	2	2451	2503	19	1	2	543	497
-4	-5	2	680	675	11	-4	2L	148	62	-15	-2	2	1057	1087	-3	-1	2	2185	2174	8	0	2	1045	1081	-19	2	2L	154	254
-3	-5	2	551	533	12	-4	2	2571	2575	-14	-2	2	822	835	-2	-1	2	434	336	9	0	2	1971	2064	-18	2	2	648	663
-2	-5	2	1258	1406	13	-4	2	855	900	-13	-2	2	300	328	-1	-1	2	1869	1780	10	0	2	358	329	-17	2	2	682	699
-1	-5	2	359	438	14	-4	2	1645	1624	-12	-2	2	463	488	0	-1	2L	131	96	11	0	2	245	206	-16	2	2L	157	51
0	-5	2	385	383	15	-4	2	314	278	-11	-2	2	1932	1972	1	-1	2	3080	3247	12	0	2	1227	1227	-15	2	2L	160	175
1	-5	2	1305	1413	16	-4	2	783	785	-10	-2	2	834	830	2	-1	2	439	470	13	0	2	573	534	-14	2	2	708	686
2	-5	2	1197	1317	17	-4	2	546	565	-9	-2	2	1255	1283	3	-1	2	654	441	14	0	2	633	626	-13	2	2	1358	1329
3	-5	2	949	925	18	-4	2	469	482	-8	-2	2	1299	1405	4	-1	2	585	575	15	0	2	802	843	-12	2	2	866	917
4	-5	2	2907	3022	19	-4	2L	157	230	-7	-2	2L	145	23	5	-1	2	1622	1662	16	0	2	431	418	-11	2	2	1906	1953
5	-5	2	295	267	20	-4	2L	154	111	-6	-2	2	468	503	6	-1	2	227	220	17	0	2L	157	40	-10	2	2	404	390
6	-5	2	1964	2027	-17	-3	2	569	554	-5	-2	2	233	214	7	-1	2	471	460	18	0	2	853	833	-9	2	2	727	742
7	-5	2	282	287	-16	-3	2	912	892	-4	-2	2	750	682	8	-1	2L	146	165	19	0	2	761	751	-8	2	2	1100	1132
8	-5	2L	149	49	-15	-3	2	617	592	-3	-2	2	1645	1648	9	-1	2	593	691	-19	1	2	995	976	-7	2	2	339	335
10	-5	2	355	381	-14	-3	2	1309	1325	-2	-2	2	227	228	10	-1	2	726	658	-18	1	2L	155	219	-6	2	2	1713	1807
11	-5	2L	152	93	-13	-3	2	386	384	-1	-2	2	2019	2159	11	-1	2	1215	1168	-17	1	2	1017	1012	-5	2	2L	148	194
12	-5	2	862	832	-12	-3	2L	157	168	0	-2	2	470	458	12	-1	2	672	654	-16	1	2	680	687	-4	2	2	1569	1597
13	-5	2	1205	1181	-11	-3	2	682	604	1	-2	2L	136	67	13	-1	2	2692	2763	-15	1	2L	157	22	-3	2	2L	147	131
14	-5	2L	157	120	-10	-3	2	848	839	2	-2	2	726	564	14	-1	2	929	896	-14	1	2	564	515	-2	2	2	1266	1219
15	-5	2	1292	1316	-9	-3	2	486	474	3	-2	2	580	617	15	-1	2	1192	1190	-13	1	2	588	540	-1	2	2	1900	1905
16	-5	2	1242	1207	-8	-3	2L	150	162	4	-2	2	1922	1893	16	-1	2	862	824	-12	1	2L	1.4	58	0	2	2	968	863
17	-5	2	647	608	-7	-3	2L	146	117	5	-2	2	2530	2549	17	-1	2	675	640	-11	1	2L	151	19	1	2	2	3246	3284
18	-5	2	941	908	-6	-3	2	504	447	6	-2	2	1178	1157	18	-1	2L	163	179	-10	1	2L	148	196	2	2	2	1059	1032
19	-5	2L	155	134	-5	-3	2	466	455	7	-2	2	2848	2965	19	-1	2	821	803	-9	1	2	440	436	3	2	2	1892	1839
20	-5	2L	154	219	-4	-3	2	1316	1385	8	-2	2	1241	1247	20	-1	2	233	207	-8	1	2	342	478	4	2	2	1373	1273
-16	-4	2	319	281	-3	-3	2	994	994	9	-2	2	1790	1853	-19	0	2L	149	17	-7	1	2	2637	2786	5	2	2	713	736
-15	-4	2	628	605	-2	-3	2	2935	3015	10	-2	2	1643	1699	-18	0	2	748	711	-6	1	2	411	494	6	2	2	520	577
-14	-4	2L	159	3	-1	-3	2	1874	1839	11	-2	2	374	378	-17	0	2L	156	13	-5	1	2	3977	4121	7	2	2	815	770
-13	-4	2	608	619	0	-3	2	2747	2796	12	-2	2	673	638	-16	0	2	427	454	-4	1	2L	147	271	8	2	2L	147	16
-12	-4	2	251	218	1	-3	2	2194	2228	13	-2	2	1350	1330	-15	0	2	679	690	-3	1	2	3210	3334	9	2	2	776	745
-11	-4	2L	157	121	2	-3	2L	144	94	14	-2	2	1744	1777	-14	0	2	514	432	-2	1	2	493	471	10	2	2	650	580
-10	-4	2	1636	1657	3	-3	2	2056	2167	15	-2	2	1009	1043	-13	0	2	1874	1933	-1	1	2	708	745	11	2	2	1055	1047
-9	-4	2	553	514	4	-3	2	625	525	16	-2	2	255	287	-12	0	2	307	291	0	1	2	2826	2879	12	2	2	1757	1724
-8	-4	2	2153	2210	5	-3	2	1191	1236	17	-2	2	895	879	-11	0	2	2276	2222	1	1	2	207	266	13	2	2L	157	23
-7	-4	2L	148	20	6	-3	2	2678	2782	18	-2	2	875	850	-10	0	2	987	959	2	1	2	3812	3942	14	2	2	1690	1665
-6	-4	2	1328	1210	7	-3	2	1294	1264	19	-2	2	713	646	-9	0	2	1748	1795	3	1	2	1993	1986	15	2	2	608	618
-5	-4	2	262	279	8	-3	2	3315	3510	20	-2	2	601	594	-8	0	2L	146	153	4	1	2	292	273	16	2	2	925	953
-4	-4	2	462	553	9	-3	2	3087	3122	-18	-1	2L	154	151	-7	0	2	827	946	5	1	2	1194	1209	17	2	2	485	411
-3	-4	2	1976	2084	10	-3	2	1309	1379	-17	-1	2L	157	133	-6	0	2	2978	3038	6	1	2	2552	2627	18	2	2	285	340
-2	-4	2	947	1039	11	-3	2	2358	2409	-16	-1	2	402	390	-5	0	2	549	566	7	1	2	674	644	-19	3	2L	148	28
-1	-4	2	2326	2406	12	-3	2	1115	1062	-15	-1	2	428	414	-4	0	2	4905	5199	8	1	2	2213	2146	-18	3	2	718	700
0	-4	2	2414	2384	13	-3	2	577	581	-14	-1	2	767	747	-3	0	2	427	376	9	1	2	1482	1576	-17	3	2	366	322
1	-4	2	250	266	14	-3	2	1041	1031	-13	-1	2	565	579	-2.	0	2	1211	1265	10	1	2	259	296	-16	3	2	802	782
2	-4	2	2206	2402	15	-3	2L	156	14	-12	-1	2	2819	2786	-1	0	2L	136	175	11	1	2	840	776	-15	3	2	826	850
3	-4	2	1850	1821	16	-3	2	591	549	-11	-1	2	620	554	0	0	2	1793	1761	12	1	2L	152	36	-14	3	2	665	628

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-13	3	2	1146	1143
-12	3	2	1969	1994
-11	3	2	1233	1213
-10	3	2	795	783
-9	3	2	796	735
-8	3	2	989	1033
-7	3	2	242	133
-6	3	2	1080	1075
-5	3	2	547	646
-4	3	2	279	260
-3	3	2	948	1006
-2	3	2	239	336
-1	3	2L	147	75
0	3	2	2414	2345
1	3	2L	145	137
2	3	2	2337	2362
3	3	2	234	85
4	3	2	427	379
5	3	2	216	133
6	3	2L	149	160
7	3	2	1084	1155
8	3	2	1206	1263
9	3	2	563	594
10	3	2	1601	1644
11	3	2	966	956
12	3	2	838	864
13	3	2	1259	1284
14	3	2	265	270
15	3	2	489	525
16	3	2	641	645
17	3	2	289	246
-19	4	2L	148	181
-18	4	2	360	354
-17	4	2	912	851
-16	4	2	559	506
-15	4	2	470	463
-14	4	2	898	896
-13	4	2	469	492
-12	4	2	1492	1498
-11	4	2	266	262
-10	4	2	1183	1194
-9	4	2	2152	2227
-8	4	2	597	621
-7	4	2	2578	2659
-6	4	2	1832	1923
-5	4	2	842	823
-4	4	2	1943	1942
-3	4	2L	146	48
-2	4	2	426	391
-1	4	2	800	853
0	4	2	352	305
1	4	2	547	608
2	4	2	1124	1150
3	4	2	238	49
4	4	2	939	937
5	4	2	436	464
6	4	2	633	663
7	4	2	253	295
8	4	2	1087	1084
9	4	2	598	581
10	4	2L	158	16
11	4	2	303	311
12	4	2	736	790
13	4	2L	156	83
14	4	2L	156	53
15	4	2	357	312
16	4	2	786	791
-18	5	2L	153	236
-17	5	2L	156	4
-16	5	2	419	389
-15	5	2	301	259
-14	5	2L	159	202
-13	5	2L	161	209
-12	5	2	648	634
-11	5	2	902	943
-10	5	2	2134	2134
-9	5	2	251	221
-8	5	2	2986	3051
-7	5	2	1248	1242
-6	5	2	2065	2098
-5	5	2	812	759
-4	5	2	896	913
-3	5	2	1473	1486
-2	5	2	274	265
-1	5	2	2049	2157
0	5	2	691	759
1	5	2	415	395
2	5	2	881	881
3	5	2	1170	1169
4	5	2	806	777
5	5	2	325	377
6	5	2	343	345
7	5	2	671	658
8	5	2	409	413
9	5	2L	157	104
10	5	2	663	686
11	5	2	535	528
12	5	2	571	554
13	5	2L	156	136
14	5	2L	151	115
-17	6	2L	151	69
-16	6	2	929	884
-15	6	2L	157	140
-14	6	2	927	930
-13	6	2	408	400
-12	6	2L	159	56
-11	6	2	878	840
-10	6	2	322	333
-9	6	2	1285	1271
-8	6	2	343	329
-7	6	2	1296	1315
-6	6	2L	155	161
-5	6	2	1057	1035
-4	6	2	2229	2241
-3	6	2	570	548
-2	6	2	3097	3110
-1	6	2	273	210
0	6	2	1809	1833
1	6	2	665	659
2	6	2L	156	137
3	6	2L	157	115
4	6	2	302	329
5	6	2	483	449
6	6	2L	161	207
7	6	2	298	262
8	6	2L	161	23
9	6	2	1146	1134
10	6	2	452	411
11	6	2	893	872
12	6	2	428	430
-16	7	2L	149	125
-15	7	2	774	788
-14	7	2	384	373
-13	7	2	258	318
-12	7	2L	160	190
-11	7	2	293	262
-10	7	2	506	554
-9	7	2	302	305
-8	7	2	737	777
-7	7	2	437	355
-6	7	2L	160	101
-5	7	2	1116	1155
-4	7	2	508	359
-3	7	2	1869	1856
-2	7	2L	160	181
-1	7	2	1670	1679
0	7	2	444	403
1	7	2	752	755
2	7	2	632	618
3	7	2L	160	86
4	7	2	1426	1422
5	7	2L	162	161
6	7	2	664	664
7	7	2L	158	144
8	7	2	429	480
9	7	2L	155	134
10	7	2	851	612
-14	8	2L	148	26
-13	8	2	391	349
-12	8	2	462	423
-11	8	2	678	674
-10	8	2	706	690
-9	8	2	1300	1325
-8	8	2	510	519
-7	8	2	723	751
-6	8	2	299	272
-5	8	2L	159	136
-4	8	2L	158	138
-3	8	2L	157	25
-2	8	2L	157	148
-1	8	2L	158	98
0	8	2L	158	141
1	8	2	263	327
2	8	2L	158	20
3	8	2	1160	1147
4	8	2L	159	88
5	8	2	1105	1089
6	8	2L	155	45
7	8	2L	150	211
8	8	2L	146	104
-12	9	2	289	225
-11	9	2	539	567
-10	9	2	454	442
-9	9	2	631	651
-8	9	2	300	342
-7	9	2	397	409
-6	9	2	428	450
-5	9	2	360	293
-4	9	2	582	588
-3	9	2	860	905
-2	9	2L	157	188
-1	9	2	706	691
0	9	2L	152	20
1	9	2	256	268
2	9	2	411	362
3	9	2L	149	10
4	9	2	501	547
-6	10	2L	145	157
-5	10	2	1032	996
-4	10	2	406	454
-3	10	2	703	657
-2	10	2	506	548
-3-11	3		235	204
-2-11	3		385	362
-1-11	3L		156	142
0-11	3L		159	199
1-11	3		542	519
2-11	3L		160	110
3-11	3L		159	262
4-11	3L		156	51
5-11	3L		162	76
6-11	3L		162	199
7-11	3L		161	72
8-11	3		420	424
9-11	3L		157	38
10-11	3L		158	169
11-11	3		531	514
12-11	3		528	539
13-11	3		1185	1184
14-11	3		403	364
-6-10	3		585	574
-5-10	3L		156	43
-4-10	3		1014	1003
-3-10	3		395	422
-2-10	3		495	448
-1-10	3		726	708
0-10	3		271	324
1-10	3		429	405
2-10	3L		163	214
3-10	3L		161	93
4-10	3		637	543
5-10	3		510	468
6-10	3		779	784
7-10	3		572	507
8-10	3L		161	114
9-10	3		682	667
10-10	3L		162	30
11-10	3		704	714
12-10	3		678	690
13-10	3		592	614
14-10	3		846	821
15-10	3		273	185
16-10	3L		150	107
-9	-9	3	313	305
-8	-9	3	342	354
-7	-9	3	408	410
-6	-9	3	267	247
-5	-9	3	1360	1340
-4	-9	3L	166	193
-3	-9	3	1222	1152
-2	-9	3	650	655
-1	-9	3L	165	195
0	-9	3	954	950
1	-9	3L	162	103
2	-9	3	845	865
3	-9	3	1106	1110
4	-9	3L	163	178
5	-9	3	1845	1864
6	-9	3	505	506
7	-9	3	915	914
8	-9	3	613	636
9	-9	3L	165	220
10	-9	3L	161	11
11	-9	3L	163	116
12	-9	3L	162	46
13	-9	3	245	126
14	-9	3L	166	222
15	-9	3L	164	220
16	-9	3L	159	161
17	-9	3	911	860
18	-9	3	475	424
-11	-8	3	727	723
-10	-8	3L	160	240
-9	-8	3	716	726
-8	-8	3L	161	11
-7	-8	3	339	297
-6	-8	3	775	807
-5	-8	3	267	137
-4	-8	3	903	873
-3	-8	3L	158	197
-2	-8	3	255	129
-1	-8	3	535	534
0	-8	3	344	336
1	-8	3	1556	1579
2	-8	3	1082	1108
3	-8	3	1522	1503
4	-8	3	2266	2254
5	-8	3	288	220
6	-8	3	1812	1865
7	-8	3	298	188
8	-8	3L	163	329
9	-8	3	1260	1247
10	-8	3	309	286
11	-8	3	1746	1739
12	-8	3	442	395
13	-8	3	660	644
14	-8	3	316	398
15	-8	3L	161	194
16	-8	3	622	680
17	-8	3L	160	129
18	-8	3	530	531
19	-8	3	258	273
-12	-7	3	881	820
-11	-7	3L	159	163
-10	-7	3	780	718
-9	-7	3L	159	48

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-8	-7	3L	162	93
-7	-7	3L	160	63
-6	-7	3	507	511
-5	-7	3L	158	139
-4	-7	3L	159	192
-3	-7	3	707	738
-2	-7	3L	156	181
-1	-7	3	879	920
0	-7	3	904	931
1	-7	3L	150	42
2	-7	3	1456	1503
3	-7	3	800	809
4	-7	3	342	293
5	-7	3	820	864
6	-7	3L	152	38
7	-7	3	860	829
8	-7	3	1371	1383
9	-7	3	290	250
10	-7	3	2957	2991
11	-7	3L	166	335
12	-7	3	2199	2193
13	-7	3	446	428
14	-7	3	394	375
15	-7	3L	161	100
16	-7	3	549	541
17	-7	3	525	555
18	-7	3	251	274
19	-7	3	236	290
20	-7	3L	152	188
-14	-6	3	525	516
-13	-6	3	689	703
-12	-6	3	379	356
-11	-6	3	537	563
-10	-6	3L	163	86
-9	-6	3	829	861
-8	-6	3L	162	159
-7	-6	3	1943	1944
-6	-6	3	533	550
-5	-6	3	1026	1031
-4	-6	3	723	756
-3	-6	3	486	400
-2	-6	3	311	297
-1	-6	3L	150	39
0	-6	3L	148	98
1	-6	3	962	1022
2	-6	3L	145	26
3	-6	3	688	765
4	-6	3L	148	578
5	-6	3	482	596
6	-6	3L	149	81
7	-6	3	267	107

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
8	-6	3	368	428
9	-6	3	1793	1844
10	-6	3L	152	56
11	-6	3	2152	2228
12	-6	3	288	294
13	-6	3	378	351
14	-6	3	750	709
15	-6	3	835	830
16	-6	3	1629	1673
17	-6	3	594	579
18	-6	3	1462	1407
19	-6	3L	160	215
20	-6	3	317	294
-15	-5	3	247	168
-14	-5	3	563	552
-13	-5	3L	166	250
-12	-5	3	471	461
-11	-5	3L	161	124
-10	-5	3	1050	1020
-9	-5	3	239	158
-8	-5	3	2533	2614
-7	-5	3	683	669
-6	-5	3	2264	2341
-5	-5	3	470	576
-4	-5	3	220	165
-3	-5	3	1047	993
-2	-5	3	505	512
-1	-5	3	2088	2118
0	-5	3	938	987
1	-5	3	978	981
2	-5	3	1575	1529
3	-5	3	418	324
4	-5	3	223	148
5	-5	3	648	662
6	-5	3	609	497
7	-5	3	961	950
8	-5	3L	151	48
9	-5	3	943	899
10	-5	3L	151	19
11	-5	3	256	257
12	-5	3	508	506
13	-5	3L	158	155
14	-5	3	1098	1089
15	-5	3	1217	1313
16	-5	3	732	780
17	-5	3	1604	1682
18	-5	3	352	305
19	-5	3	456	507
20	-5	3L	154	166
-16	-4	3	658	634
-15	-4	3	267	200

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-14	-4	3	1203	1178
-13	-4	3	383	319
-12	-4	3	813	815
-11	-4	3	369	357
-10	-4	3	425	378
-9	-4	3	1517	1486
-8	-4	3	446	492
-7	-4	3	1302	1312
-6	-4	3	572	669
-5	-4	3L	147	29
-4	-4	3	1750	1691
-3	-4	3	665	698
-2	-4	3	4079	4133
-1	-4	3	288	170
0	-4	3	3101	3214
1	-4	3	1211	1220
2	-4	3	348	354
3	-4	3	1249	1269
4	-4	3	520	446
5	-4	3	1017	968
6	-4	3	1552	1518
7	-4	3	325	326
8	-4	3	2307	2263
9	-4	3	1264	1164
10	-4	3	1044	993
11	-4	3	1526	1498
12	-4	3	509	402
13	-4	3	968	943
14	-4	3L	158	87
15	-4	3	415	404
16	-4	3	610	638
17	-4	3	271	374
18	-4	3L	161	26
19	-4	3L	160	84
20	-4	3	790	770
-17	-3	3	431	416
-16	-3	3L	160	134
-15	-3	3	1350	1312
-14	-3	3L	164	27
-13	-3	3	852	818
-12	-3	3L	161	67
-11	-3	3L	162	235
-10	-3	3	249	210
-9	-3	3	259	240
-8	-3	3	949	957
-7	-3	3	837	775
-6	-3	3	1784	1782
-5	-3	3	521	522
-4	-3	3	1056	1055
-3	-3	3	3056	3006
-2	-3	3	890	900

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-1	-3	3	3934	3997
0	-3	3	527	562
1	-3	3	1679	1567
2	-3	3	1320	1156
3	-3	3	496	372
4	-3	3	2930	2895
5	-3	3	1600	1584
6	-3	3	2336	2328
7	-3	3	2654	2709
8	-3	3	226	235
9	-3	3	2189	2228
10	-3	3	1081	990
11	-3	3	273	259
12	-3	3	299	368
13	-3	3	500	470
14	-3	3	1190	1207
15	-3	3L	164	277
16	-3	3	434	437
17	-3	3	439	430
18	-3	3	321	332
19	-3	3	872	838
20	-3	3	251	154
-18	-2	3L	151	33
-17	-2	3L	157	68
-16	-2	3	866	840
-15	-2	3	296	355
-14	-2	3	544	535
-13	-2	3	331	343
-12	-2	3	1252	1212
-11	-2	3	618	619
-10	-2	3	1941	1943
-9	-2	3	2023	2068
-8	-2	3	550	596
-7	-2	3	2304	2319
-6	-2	3	266	233
-5	-2	3	447	344
-4	-2	3	566	588
-3	-2	3	216	198
-2	-2	3	1857	1791
-1	-2	3	794	774
0	-2	3L	177	49
1	-2	3	232	184
2	-2	3	1874	1836
3	-2	3	4404	4283
4	-2	3	342	294
5	-2	3	3931	3859
6	-2	3	1484	1487
7	-2	3	1330	1312
8	-2	3	2014	1008
9	-2	3	505	421
10	-2	3	992	986

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
11	-2	3	925	946
12	-2	3	301	212
13	-2	1	2595	2690
14	-2	3	302	307
15	-2	3	1535	1593
16	-2	3	507	458
17	-2	3L	161	151
18	-2	3	407	444
19	-2	3	585	574
20	-2	3L	157	180
-18	-1	3	479	460
-17	-1	3	526	503
-16	-1	3L	160	108
-15	-1	3	361	397
-14	-1	3	337	370
-13	-1	3	1253	1210
-12	-1	3L	160	89
-11	-1	3	2456	2544
-10	-1	3	1654	1709
-9	-1	3	1348	1422
-8	-1	3	1342	1331
-7	-1	3	522	559
-6	-1	3	1381	1420
-5	-1	3	426	284
-4	-1	3	2591	2533
-3	-1	3	508	412
-2	-1	3	1789	1708
-1	-1	3	1705	1655
0	-1	3	880	753
1	-1	3	2153	2098
2	-1	3	1365	1362
3	-1	3	959	869
4	-1	3	2448	2365
5	-1	3L	149	64
6	-1	3	1344	1273
7	-1	3	705	648
8	-1	3	368	409
9	-1	3	577	495
10	-1	3L	148	42
11	-1	3	902	957
12	-1	3	1954	1930
13	-1	3	243	147
14	-1	3	1838	1877
15	-1	3	441	387
16	-1	3	418	397
17	-1	3L	162	92
18	-1	3	565	587
19	-1	3	586	613
20	-1	3	349	368
-18	0	3	535	475
-17	0	3	761	741

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-16	0	3	515	488
-15	0	3L	164	61
-14	0	3L	164	202
-13	0	3L	161	205
-12	0	3	751	756
-11	0	3	846	898
-10	0	3	711	723
-9	0	3	716	663
-8	0	3	604	563
-7	0	3	1657	1687
-6	0	3L	152	99
-5	0	3	3409	3485
-4	0	3	702	649
-3	0	3	3647	3672
-2	0	3	1029	961
-1	0	3	1498	1467
0	0	3	447	389
1	0	3	515	534
2	0	3	1783	1797
3	0	3	1575	1455
4	0	3	531	435
5	0	3	701	737
6	0	3	759	822
7	0	3	926	925
8	0	3	527	511
9	0	3	1107	1111
10	0	3	669	576
11	0	3	348	366
12	0	3	630	564
13	0	3	1124	1141
14	0	3L	160	94
15	0	3L	166	230
16	0	3L	152	141
17	0	3	566	565
18	0	3	681	642
19	0	3	448	435
-18	1	3	723	792
-17	1	3	335	281
-16	1	3	328	396
-15	1	3L	167	171
-14	1	3	360	329
-13	1	3	840	805
-12	1	3	265	235
-11	1	3	1107	1124
-10	1	3	653	618
-9	1	3	630	605
-8	1	3	319	122
-7	1	3	258	295
-6	1	3	2682	2662
-5	1	3L	148	91
-4	1	3	3352	3202

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-3	1	3	896	797	11	2	3L	160	142	-9	4	3	321	301	9	5	3L	164	202	3	7	3	1617	1622	9-11	4L	162	91
-2	1	3	1640	1647	12	2	3	560	508	-8	4	3	2193	2221	10	5	3	392	391	4	7	3	268	298	10-11	4L	159	91
-1	1	3	1563	1490	13	2	3	566	732	-7	4	3	1336	1344	11	5	3L	160	61	5	7	3	1948	1948	11-11	4	299	308
0	1	3	490	455	14	2	3	484	462	-6	4	3	1688	1734	12	5	3	589	591	6	7	3	252	224	12-11	4	817	800
1	1	3	4219	4047	15	2	3	492	427	-5	4	3	1563	1618	13	5	3	276	316	7	7	3	891	843	13-11	4	376	362
2	1	3	700	682	16	2	3	410	438	-4	4	3	679	677	-16	6	3	437	397	8	7	3L	156	89	14-11	4	1180	1187
3	1	3	3225	3195	17	2	3L	154	48	-3	4	3L	148	99	-15	6	3	800	729	9	7	3L	152	36	-6-10	4	447	485
4	1	3	646	693	-18	3	3L	155	148	-2	4	3	356	335	-14	6	3	441	435	-13	8	3L	149	16	-5-10	4	882	913
5	1	3	928	936	-17	3	3	806	856	-1	4	3	631	703	-13	6	3L	162	175	-12	8	3L	152	139	-4-10	4L	164	238
6	1	3	316	368	-16	3	3L	159	27	0	4	3L	150	159	-12	6	3	465	474	-11	8	3L	155	51	-3-10	4	1064	1108
7	1	3	370	498	-15	3	3	268	309	1	4	3L	149	93	-11	6	3	336	326	-10	8	3	620	621	-2-10	4L	165	22
8	1	3	368	301	-14	3	3L	161	128	2	4	3	323	166	-10	6	3	305	298	-9	8	3L	158	51	-1-10	4	263	320
9	1	3	574	594	-13	3	3	1109	1005	3	4	3	377	441	-9	6	3L	160	16	-8	8	3	682	664	0-10	4	308	239
10	1	3L	155	186	-12	3	3	306	294	4	4	3	1254	1248	-8	6	3L	162	28	-7	8	3L	160	83	1-10	4L	167	133
11	1	3	1388	1423	-11	3	3	929	959	5	4	3	1047	1048	-7	6	3	470	511	-6	8	3L	160	78	2-10	4L	163	47
12	1	3L	161	264	-10	3	3	487	501	6	4	3	672	664	-6	6	3	398	349	-5	8	3	307	290	3-10	4L	167	185
13	1	3	237	206	-9	3	3	649	647	7	4	3	2162	2147	-5	6	3	791	773	-4	8	3	321	389	4-10	4L	165	80
14	1	3	539	494	-8	3	3	420	401	8	4	3	287	153	-4	6	3	438	456	-3	8	3	376	437	5-10	4	470	449
15	1	3	795	784	-7	3	3	962	972	9	4	3	1172	1137	-3	6	3	2344	2335	-2	8	3L	163	87	6-10	4L	162	116
16	1	3	653	627	-6	3	3	1713	1692	10	4	3	356	314	-2	6	3	230	169	-1	8	3	594	595	7-10	4L	166	97
17	1	3L	160	39	-5	3	3	243	204	11	4	3L	163	92	-1	6	3	2487	2522	0	8	3L	160	74	8-10	4L	165	173
18	1	3	301	350	-4	3	3	2150	2090	12	4	3	325	344	0	6	3L	160	293	1	8	3	276	245	9-10	4	591	635
-18	2	3L	157	150	-3	3	3L	148	98	13	4	3L	162	141	1	6	3	1209	1202	2	8	3	934	903	10-10	4L	164	78
-17	2	3	306	279	-2	3	3	871	859	14	4	3	370	366	2	6	3	236	269	3	8	3L	158	33	11-10	4L	163	12
-16	2	3	457	453	-1	3	3	2012	2002	15	4	3	621	638	3	6	3	254	222	4	8	3	1382	1333	12-10	4	298	296
-15	2	3L	161	131	.0	3	3	959	885	-17	5	3	291	183	4	6	3	1179	1128	5	8	3L	156	87	13-10	4	704	700
-14	2	3	425	512	1	3	3	2678	2592	-16	5	3	769	810	5	6	3	485	419	6	8	3	727	720	14-10	4	301	348
-13	2	3L	161	62	2	3	3	951	918	-15	5	3	330	207	6	6	3	1011	1004	-9	9	3L	151	145	15-10	4	376	395
-12	2	3	1984	2023	3	3	3	1046	956	-14	5	3	449	537	7	6	3	327	236	-8	9	3	324	329	16-10	4L	154	75
-11	2	3	300	296	4	3	3	327	263	-13	5	3	269	266	8	6	3	295	258	-7	9	3	243	287	17-10	4	405	413
-10	2	3	1351	1393	5	3	3	491	492	-12	5	3	636	549	9	6	3	377	382	-6	9	3L	153	72	-9 -9	4	708	682
-9	2	3	367	283	6	3	3	1929	1921	-11	5	3	326	293	10	6	3	301	223	-5	9	3	674	617	-8 -9	4	362	284
-8	2	3L	153	105	7	3	3L	156	177	-10	5	3	665	628	11	6	3	557	538	-4	9	3	561	508	-7 -9	4	830	809
-7	2	3	445	476	8	3	3	2547	2536	-9	5	3	1439	1433	-15	7	3	251	207	-3	9	3	267	298	-6 -9	4	591	655
-6	2	3	268	254	9	3	3	1195	1223	-8	5	3	444	418	-14	7	3	300	272	-2	9	3	818	775	-5 -9	4	747	772
-5	2	3	456	519	10	3	3	1177	1198	-7	5	3	1861	1854	-13	7	3L	161	201	-1	9	3L	155	8	-4 -9	4	1044	1051
-4	2	3	1229	1112	11	3	3	800	797	-6	5	3	756	767	-12	7	3L	160	116	0	9	3	371	309	-3 -9	4	504	486
-3	2	3	393	387	12	3	3	356	308	-5	5	3	1105	1093	-11	7	3	723	695	1	9	3L	152	213	-2 -9	4L	165	145
-2	2	3	754	679	13	3	3	340	267	-4	5	3	1166	1141	-10	7	3L	164	85	2	9	3L	150	42	-1 -9	4L	167	151
-1	2	3	417	425	14	3	3L	160	31	-3	5	3	467	446	-9	7	3	971	970	-3-11	4L	152	21	0 -9	4	533	565
0	2	3	4176	4080	15	3	3L	159	111	-2	5	3	2740	2756	-8	7	3	471	398	-2-11	4L	160	206	1 -9	4	1073	1177
1	2	3	1247	1158	16	3	3	558	571	-1	5	3	401	470	-7	7	3	439	466	-1-11	4L	160	56	2 -9	4L	163	88
2	2	3	4590	4536	-18	4	3	583	577	0	5	3	2129	2231	-6	7	3L	163	66	0-11	4	301	148	3 -9	4	1283	1298
3	2	3	533	483	-17	4	3	293	334	1	5	3	1030	1057	-5	7	3L	164	45	1-11	4	632	626	4 -9	4	847	776
4	2	3	1921	1990	-16	4	3	703	689	2	5	3	477	508	-4	7	3	666	638	2-11	4L	166	148	5 -9	4	565	602
5	2	3	1122	1104	-15	4	3	449	446	3	5	3	984	1011	-3	7	3L	163	72	3-11	4	851	854	6 -9	4	834	783
6	2	3	255	102	-14	4	3L	159	103	4	5	3L	159	99	-2	7	3	852	839	4-11	4L	165	141	7 -9	4L	160	41
7	2	3	1374	1380	-13	4	3L	164	183	5	5	3L	159	173	-1	7	3L	162	55	5-11	4L	175	355	8 -9	4	321	213
8	2	3	826	807	-12	4	3	402	355	6	5	3	908	956	0	7	3	448	451	6-11	4L	163	133	9 -9	4	353	370
9	2	3	1494	1513	-11	4	3	1022	1044	7	5	3L	163	32	1	7	3	369	314	7-11	4	253	177	10 -9	4	312	328
10	2	3	1747	1726	-10	4	3	1052	1011	8	5	3	570	564	2	7	3	257	206	8-11	4	359	372	11 -9	4	500	503

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
12	-9	4L	164	27
13	-9	4L	163	35
14	-9	4L	162	9
15	-9	4L	165	164
16	-9	4	433	467
17	-9	4	390	315
18	-9	4	755	731
-11	-8	4	282	254
-10	-8	4	905	888
-9	-8	4	448	471
-8	-8	4	907	889
-7	-8	4L	166	79
-6	-8	4	714	706
-5	-8	4	261	224
-4	-8	4	870	914
-3	-8	4	673	653
-2	-8	4	340	359
-1	-8	4	1481	1502
0	-8	4	1189	1198
1	-8	4	1097	1116
2	-8	4	2012	2018
3	-8	4	269	246
4	-8	4	1240	1288
5	-8	4	1234	1180
6	-8	4L	159	15
7	-8	4	1051	1069
8	-8	4	600	578
9	-8	4	486	476
10	-8	4	1809	1791
11	-8	4L	164	39
12	-8	4	1338	1368
13	-8	4L	167	157
14	-8	4L	163	90
15	-8	4L	163	12
16	-8	4	247	235
17	-8	4L	159	83
18	-8	4	245	207
19	-8	4L	154	124
-12	-7	4L	156	145
-11	-7	4	870	910
-10	-7	4	248	204
-9	-7	4	507	504
-8	-7	4L	168	243
-7	-7	4	436	450
-6	-7	4	382	288
-5	-7	4L	162	155
-4	-7	4	1291	1282
-3	-7	4	554	552
-2	-7	4	1949	1977
-1	-7	4	356	391
0	-7	4	2100	2140
1	-7	4	1300	1345
2	-7	4	885	911
3	-7	4	793	846
4	-7	4	552	485
5	-7	4	1159	1146
6	-7	4	928	903
7	-7	4	755	734
8	-7	4	1316	1294
9	-7	4	1552	1521
10	-7	4	636	628
11	-7	4	2210	2191
12	-7	4	276	322
13	-7	4	1050	1036
14	-7	4	549	490
15	-7	4L	164	99
16	-7	4	974	1005
17	-7	4L	162	97
18	-7	4	1015	998
19	-7	4L	158	62
20	-7	4	489	472
-14	-6	4	487	445
-13	-6	4L	157	23
-12	-6	4	845	845
-11	-6	4L	165	79
-10	-6	4L	166	101
-9	-6	4L	163	98
-8	-6	4	1416	1383
-7	-6	4	648	623
-6	-6	4	1360	1362
-5	-6	4	1447	1476
-4	-6	4L	156	4
-3	-6	4	1052	1105
-2	-6	4	613	510
-1	-6	4	407	444
0	-6	4	386	400
1	-6	4L	152	106
2	-6	4L	151	4
3	-6	4	360	376
4	-6	4	2156	2073
5	-6	4L	153	169
6	-6	4	2220	2190
7	-6	4	1149	1126
8	-6	4L	154	251
9	-6	4	944	910
10	-6	4	1142	1130
11	-6	4L	156	140
12	-6	4	1022	1053
13	-6	4L	160	111
14	-6	4L	161	26
15	-6	4	1206	1241
16	-6	4L	169	223
17	-6	4	1869	1895
18	-6	4L	164	55
19	-6	4	1067	1046
20	-6	4L	157	155
-15	-5	4	485	446
-14	-5	4	566	568
-13	-5	4	1034	1010
-12	-5	4	395	383
-11	-5	4	559	570
-10	-5	4	334	268
-9	-5	4	1070	1036
-8	-5	4	795	789
-7	-5	4	1480	1514
-6	-5	4	1589	1652
-5	-5	4	323	278
-4	-5	4L	152	121
-3	-5	4	1389	1388
-2	-5	4	2283	2222
-1	-5	4	1228	1246
0	-5	4	2669	2675
1	-5	4	514	422
2	-5	4	485	497
3	-5	4	1181	1101
4	-5	4	469	488
5	-5	4	790	918
6	-5	4	1123	1136
7	-5	4	968	951
8	-5	4	1128	1082
9	-5	4L	152	63
10	-5	4	291	332
11	-5	4	378	416
12	-5	4	1074	1116
13	-5	4L	159	7
14	-5	4L	161	91
15	-5	4	282	212
16	-5	4	1389	1439
17	-5	4	164	13
18	-5	4	960	986
19	-5	4	259	173
20	-5	4L	159	124
-16	-4	4	316	318
-15	-4	4	883	868
-14	-4	4	831	838
-13	-4	4	850	829
-12	-4	4	959	934
-11	-4	4	330	352
-10	-4	4L	161	30
-9	-4	4	783	803
-8	-4	4L	158	32
-7	-4	4	1809	1863
-6	-4	4	957	946
-5	-4	4	416	466
-4	-4	4	1707	1696
-3	-4	4	2756	2757
-2	-4	4	2133	2146
-1	-4	4	4107	4058
0	-4	4	1079	1157
1	-4	4	2057	2051
2	-4	4	540	376
3	-4	4L	151	27
4	-4	4	1620	1611
5	-4	4	471	450
6	-4	4	1331	1403
7	-4	4	1211	1185
8	-4	4	919	887
9	-4	4	487	457
10	-4	4	230	155
11	-4	4	1213	1199
12	-4	4	438	416
13	-4	4	827	868
14	-4	4	553	563
15	-4	4	378	374
16	-4	4L	166	185
17	-4	4	470	487
18	-4	4L	166	202
19	-4	4	321	275
20	-4	4	298	258
-16	-3	4	564	555
-15	-3	4	371	379
-14	-3	4	794	796
-13	-3	4	415	467
-12	-3	4L	167	58
-11	-3	4	535	599
-10	-3	4	231	62
-9	-3	4	1447	1476
-8	-3	4	1482	1519
-7	-3	4	2087	2026
-6	-3	4	1214	1294
-5	-3	4	2106	2200
-4	-3	4	1089	1080
-3	-3	4	2185	2136
-2	-3	4	2805	2729
-1	-3	4	1255	1361
0	-3	4	792	652
1	-3	4	263	208
2	-3	4	1602	1545
3	-3	4	2128	2010
4	-3	4	837	806
5	-3	4	3553	3282
6	-3	4	286	305
7	-3	4	2177	2221
8	-3	4	854	741
9	-3	4	389	455
10	-3	4	466	480
11	-3	4	556	577
12	-3	4L	153	76
13	-3	4	1530	1550
14	-3	4	314	374
15	-3	4	1020	1035
16	-3	4	400	362
17	-3	4L	163	153
18	-3	4L	164	199
19	-3	4	366	339
20	-3	4	463	413
-17	-2	4	297	288
-16	-2	4L	162	210
-15	-2	4	712	692
-14	-2	4	289	232
-13	-2	4L	165	144
-12	-2	4L	162	100
-11	-2	4	882	902
-10	-2	4	1223	1172
-9	-2	4L	160	78
-8	-2	4	2013	1949
-7	-2	4	873	828
-6	-2	4	1128	1157
-5	-2	4	759	682
-4	-2	4L	152	213
-3	-2	4	455	422
-2	-2	4	360	300
-1	-2	4	1646	1628
0	-2	4	1231	1199
1	-2	4	3018	2900
2	-2	4	1140	1035
3	-2	4	2566	2536
4	-2	4	3003	2970
5	-2	4	820	825
6	-2	4	2280	2309
7	-2	4	670	645
8	-2	4	364	265
9	-2	4	1583	1533
10	-2	4	390	314
11	-2	4	1437	1448
12	-2	4	1544	1552
13	-2	4	1116	1100
14	-2	4	2116	2127
15	-2	4	471	464
16	-2	4	552	522
17	-2	4L	165	237
18	-2	4	404	402
19	-2	4	313	295
20	-2	4L	155	58
-17	-1	4	505	470
-16	-1	4	841	827
-15	-1	4	392	403
-14	-1	4	452	470
-13	-1	4	790	787
-12	-1	4	270	328
-11	-1	4	362	364
-10	-1	4	591	617
-9	-1	4	1572	1560
-8	-1	4L	154	25
-7	-1	4	319	323
-6	-1	4	298	225
-5	-1	4	1696	1676
-4	-1	4	727	713
-3	-1	4	1793	1781
-2	-1	4	1739	1637
-1	-1	4	588	468
0	-1	4	2626	2529
1	-1	4L	181	55
2	-1	4	1779	1740
3	-1	4	1694	1683
4	-1	4	888	882
5	-1	4	1829	1804
6	-1	4	292	68
7	-1	4	1006	972
8	-1	4	561	586
9	-1	4	2169	2140
10	-1	4	1755	1780
11	-1	4L	153	120
12	-1	4	1856	1848
13	-1	4	1641	1607
14	-1	4	636	666
15	-1	4	919	895
16	-1	4L	164	40
17	-1	4L	164	66
18	-1	4	525	585
19	-1	4L	160	87
-18	0	4	555	550
-17	0	4	911	877
-16	0	4L	162	46
-15	0	4	920	893
-14	0	4	647	621
-13	0	4	562	568
-12	0	4	325	269
-11	0	4	439	490
-10	0	4	1594	1589
-9	0	4	298	291
-8	0	4	825	886
-7	0	4L	150	138
-6	0	4	1256	1289
-5	0	4	299	279
-4	0	4	2333	2342

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-3	0	4	1261	1216	10	1	4	1320	1278	-11	3	4L	162	88	6	4	4	1385	1365	-2	6	4	994	964	-2	-11	5	281	262
-2	0	4	1036	1039	11	1	4	523	549	-10	3	4L	161	109	7	4	4	336	338	-1	6	4L	164	141	-1	-11	5L	159	33
-1	0	4	731	712	12	1	4L	167	230	-9	3	4	415	429	8	4	4	1374	1398	0	6	4	742	705	0	-11	5	768	738
0	0	4L	183	52	13	1	4	277	286	-8	3	4	754	761	9	4	4L	163	100	1	6	4L	166	198	1	-11	5L	165	82
1	0	4	1501	1480	14	1	4	765	812	-7	3	4	990	987	10	4	4L	167	212	2	6	4L	164	102	2	-11	5	1081	1111
2	0	4	343	393	15	1	4	314	253	-6	3	4	554	496	11	4	4	264	302	3	6	4	856	880	3	-11	5L	169	109
3	0	4	1493	1480	16	1	4	545	581	-5	3	4	2032	2008	12	4	4	626	597	4	6	4L	164	95	4	-11	5	925	953
4	0	4L	152	102	17	1	4	341	289	-4	3	4	1575	1588	13	4	4	761	740	5	6	4	1551	1483	5	-11	5L	165	51
5	0	4	1113	1153	18	1	4	362	302	-3	3	4	1440	1452	14	4	4L	157	88	6	6	4L	166	190	6	-11	5	255	284
6	0	4	1350	1396	-18	2	4	219	181	-2	3	4	677	663	-16	5	4	342	297	7	6	4	844	766	7	-11	5	753	746
7	0	4	257	162	-17	2	4	502	444	-1	3	4	997	901	-15	5	4	738	748	8	6	4L	167	200	8	-11	5	242	255
8	0	4	2253	2190	-16	2	4L	163	197	0	3	4	887	887	-14	5	4	871	828	9	6	4	241	121	9	-11	5	1155	1189
9	0	4	1232	1209	-15	2	4	248	177	1	3	4	1250	1246	-13	5	4L	161	51	10	6	4	489	455	10	-11	5L	169	176
10	0	4	885	858	-14	2	4	632	665	2	3	4	565	584	-12	5	4	1111	1077	-13	7	4L	153	99	11	-11	5	537	534
11	0	4	1745	1780	-13	2	4	1045	1031	3	3	4	862	924	-11	5	4	925	912	-12	7	4	278	241	12	-11	5L	165	241
12	0	4	247	267	-12	2	4	1052	1038	4	3	4	1028	1061	-10	5	4	706	644	-11	7	4L	159	191	13	-11	5	395	405
13	0	4L	163	147	-11	2	4	1080	1062	5	3	4	1057	1042	-9	5	4	346	399	-10	7	4	817	799	14	-11	5L	164	223
14	0	4	557	561	-10	2	4	1260	1221	6	3	4	1215	1276	-8	5	4L	163	17	-9	7	4	686	760	-6	-10	5	289	353
15	0	4	766	777	-9	2	4	290	298	7	3	4	2620	2592	-7	5	4	608	685	-8	7	4	756	708	-5	-10	5	530	562
16	0	4L	167	117	-8	2	4	1377	1344	8	3	4L	161	5	-6	5	4	279	252	-7	7	4	1123	1149	-4	-10	5	881	878
17	0	4L	162	123	-7	2	4L	153	60	9	3	4	2239	2238	-5	5	4L	164	53	-6	7	4L	163	105	-3	-10	5	568	541
18	0	4L	160	87	-6	2	4	980	1020	10	3	4	448	440	-4	5	4	431	333	-5	7	4	858	853	-2	-10	5	348	363
19	0	4	953	935	-5	2	4	1188	1219	11	3	4	538	585	-3	5	4	1598	1623	-4	7	4	261	181	-1	-10	5	387	395
-18	1	4	511	502	-4	2	4	951	1051	12	3	4	251	245	-2	5	4L	160	116	-3	7	4	441	406	0	-10	5L	168	118
-17	1	4L	161	235	-3	2	4	1132	1230	13	3	4L	165	60	-1	5	4	1881	1858	-2	7	4	481	435	1	-10	5L	173	286
-16	1	4	532	457	-2	2	4	1219	1283	14	3	4L	168	294	0	5	4	552	515	-1	7	4	353	322	2	-10	5L	165	105
-15	1	4L	164	126	-1	2	4	1342	1276	15	3	4	613	579	1	5	4	510	391	0	7	4	345	354	3	-10	5L	166	23
-14	1	4	936	873	0	2	4	1629	1624	16	3	4	466	435	2	5	4	757	731	1	7	4	276	202	4	-10	5L	168	124
-13	1	4	508	495	1	2	4	3702	3642	-17	4	4	655	663	3	5	4	256	250	2	7	4	685	704	5	-10	5	294	303
-12	1	4	1740	1747	2	2	4	1866	1899	-16	4	4	785	844	4	5	4L	161	97	3	7	4L	165	53	6	-10	5	575	572
-11	1	4	1815	1811	3	2	4	2344	2337	-15	4	4L	162	97	5	5	4	308	260	4	7	4	1531	1509	7	-10	5	310	348
-10	1	4	1021	1010	4	2	4	891	921	-14	4	4	674	608	6	5	4	324	345	5	7	4L	164	84	8	-10	5	1320	1342
-9	1	4	1561	1530	5	2	4L	151	96	-13	4	4	561	580	7	5	4	425	416	6	7	4	1099	1057	10	-10	5	1213	1222
-8	1	4L	154	100	6	2	4	1412	1419	-12	4	4	475	471	8	5	4L	167	207	7	7	4L	157	17	11	-10	5L	170	20
-7	1	4	282	208	7	2	4L	156	82	-11	4	4	361	382	9	5	4	434	478	8	7	4L	154	286	12	-10	5	242	147
-6	1	4L	154	244	8	2	4	2437	2397	-10	4	4	929	947	10	5	4L	165	12	-10	8	4	442	490	13	-10	5	411	360
-5	1	4	653	665	9	2	4	735	723	-9	4	4	624	657	11	5	4	901	826	-9	8	4	332	384	14	-10	5	415	351
-4	1	4	1167	1189	10	2	4	1783	1778	-8	4	4L	159	16	12	5	4	560	552	-8	8	4	519	501	15	-10	5	481	464
-3	1	4	648	637	11	2	4	743	782	-7	4	4	485	491	-15	6	4	791	769	-7	8	4L	161	10	16	-10	5L	160	19
-2	1	4	832	824	12	2	4	616	628	-6	4	4	1189	1167	-14	6	4L	158	215	-6	8	4	545	512	17	-10	5L	155	107
-1	1	4	647	574	13	2	4L	169	239	-5	4	4	570	598	-13	6	4	917	930	-5	8	4L	160	171	-9	-9	5	661	737
0	1	4	2613	2562	14	2	4	236	266	-4	4	4	454	468	-12	6	4	322	320	-4	8	4	718	682	-8	-9	5	622	665
1	1	4	1153	1133	15	2	4	381	452	-3	4	4	773	760	-11	6	4	1048	1010	-3	8	4L	162	232	-7	-9	5L	163	177
2	1	4	4271	4070	16	2	4	542	558	-2	4	4	760	757	-10	6	4L	166	123	-2	8	4	773	700	-6	-9	5	742	801
3	1	4	592	547	17	2	4L	154	62	-1	4	4	442	450	-9	6	4	923	900	-1	8	4	600	633	-5	-9	5	468	447
4	1	4	2121	2014	-17	3	4	445	433	0	4	4	734	740	-8	6	4	871	875	0	8	4	394	394	-4	-9	5	935	932
5	1	4	306	240	-16	3	4	1002	1003	1	4	4	891	898	-7	6	4	329	353	1	8	4	248	214	-3	-9	5L	170	62
6	1	4	302	312	-15	3	4	645	659	2	4	4	539	525	-6	6	4	835	872	2	8	4L	158	87	-2	-9	5	700	702
7	1	4	430	439	-14	3	4L	164	31	3	4	4	1495	1456	-5	6	4	345	350	3	8	4	580	529	-1	-9	5	952	840
8	1	4	900	937	-13	3	4	381	359	4	4	4L	159	48	-4	6	4	389	331	4	8	4L	152	175	0	-9	5L	173	216
9	1	4	480	451	-12	3	4	558	574	5	4	4	1316	1327	-3	6	4	499	460	-3	-11	5	481	437	1	-9	5	1175	1090

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
2	-9	5	1266	1267
3	-9	5	349	352
4	-9	5	1214	1321
5	-9	5L	167	58
6	-9	5	334	246
7	-9	5	432	390
8	-9	5	385	354
9	-9	5	526	611
10	-9	5	559	555
11	-9	5L	168	62
12	-9	5L	169	69
13	-9	5	471	468
14	-9	5	617	664
15	-9	5L	163	114
16	-9	5	556	521
17	-9	5	390	429
18	-9	5	257	193
-10	-8	5	516	589
-8	-8	5	442	439
-7	-8	5	345	395
-6	-8	5	273	88
-5	-8	5	867	870
-4	-8	5	564	546
-3	-8	5	1287	1364
-2	-8	5	1986	2035
-1	-8	5	310	267
0	-8	5	2278	2315
1	-8	5	1378	1403
2	-8	5	1535	1564
3	-8	5	1074	1073
4	-8	5	422	420
5	-8	5	321	341
6	-8	5	410	395
7	-8	5	911	883
8	-8	5	867	882
9	-8	5	270	170
10	-8	5	871	873
11	-8	5	848	820
12	-8	5	753	766
13	-8	5L	171	31
14	-8	5	483	477
15	-8	5	561	581
16	-8	5	330	337
17	-8	5L	167	89
18	-8	5L	165	207
19	-8	5	476	430
-12	-7	5	442	370
-11	-7	5L	163	107
-10	-7	5	303	295
-9	-7	5L	169	25
-8	-7	5	329	328

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-7	-7	5L	168	57
-6	-7	5L	168	18
-5	-7	5	918	859
-4	-7	5	949	957
-3	-7	5	1726	1750
-2	-7	5	890	910
-1	-7	5	1931	1927
0	-7	5	441	451
1	-7	5	1795	1793
2	-7	5L	159	152
3	-7	5	1191	1213
4	-7	5	1551	1446
5	-7	5L	158	223
6	-7	5	3061	3039
7	-7	5	1320	1344
8	-7	5	1669	1684
9	-7	5	1449	1472
10	-7	5	633	608
11	-7	5	554	527
12	-7	5	904	822
13	-7	5L	167	197
14	-7	5L	169	44
15	-7	5	798	746
16	-7	5L	170	37
17	-7	5	934	980
18	-7	5	321	385
19	-7	5	496	473
20	-7	5	380	398
-13	-6	5	596	605
-12	-6	5L	166	41
-11	-6	5	570	610
-10	-6	5	254	247
-9	-6	5	398	344
-8	-6	5L	170	122
-7	-6	5	815	834
-6	-6	5	745	763
-5	-6	5L	162	43
-4	-6	5	821	744
-3	-6	5	784	703
-2	-6	5	241	206
-1	-6	5	717	679
0	-6	5L	157	93
1	-6	5	717	566
2	-6	5L	159	229
3	-6	5	1931	1918
4	-6	5L	156	179
5	-6	5	3322	3267
6	-6	5	678	677
7	-6	5	2646	2668
8	-6	5	1238	1216
9	-6	5	646	656

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
10	-6	5	387	410
11	-6	5	730	736
12	-6	5	1394	1456
13	-6	5	445	456
14	-6	5	506	520
15	-6	5L	173	232
16	-6	5	870	842
17	-6	5	442	418
18	-6	5	940	924
19	-6	5	488	523
20	-6	5L	163	152
-14	-5	5	836	855
-13	-5	5L	168	200
-12	-5	5	1186	1200
-11	-5	5L	171	221
-10	-5	5	386	406
-9	-5	5L	168	2
-8	-5	5	402	363
-7	-5	5	1191	1128
-6	-5	5L	162	72
-5	-5	5	1135	1171
-4	-5	5	1108	1031
-3	-5	5	1005	1004
-2	-5	5	1830	1832
-1	-5	5	2645	2522
0	-5	5	1227	1223
1	-5	5	1664	1673
2	-5	5	921	989
3	-5	5	372	395
4	-5	5	1845	1853
5	-5	5	372	303
6	-5	5	1205	1310
7	-5	5	557	493
8	-5	5	316	281
9	-5	5	829	813
10	-5	5	491	526
11	-5	5	2428	2421
12	-5	5	777	774
13	-5	5	2083	2051
14	-5	5	366	388
15	-5	5L	168	41
16	-5	5L	170	97
17	-5	5	852	891
18	-5	5L	169	50
19	-5	5L	168	164
20	-5	5L	161	217
-15	-4	5	510	585
-14	-4	5L	170	201
-13	-4	5	1063	1067
-12	-4	5L	172	260
-11	-4	5	930	975

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-10	-4	5L	166	56
-9	-4	5	810	798
-8	-4	5	1740	1785
-7	-4	5	943	891
-6	-4	5	2450	2485
-5	-4	5	1371	1387
-4	-4	5	321	407
-3	-4	5	1949	1896
-2	-4	5	2309	2272
-1	-4	5	1540	1600
0	-4	5	1587	1484
1	-4	5	1071	1056
2	-4	5	868	848
3	-4	5L	156	58
4	-4	5	1070	1092
5	-4	5	1531	1490
6	-4	5L	153	43
7	-4	5	1448	1455
8	-4	5	308	258
9	-4	5	601	600
10	-4	5	1559	1575
11	-4	5	817	855
12	-4	5	1836	1842
13	-4	5	962	1000
14	-4	5	316	320
15	-4	5	452	449
16	-4	5	636	661
17	-4	5	518	550
18	-4	5L	169	206
19	-4	5	625	590
20	-4	5	267	252
-16	-3	5L	159	235
-15	-3	5L	161	82
-14	-3	5	330	232
-13	-3	5L	168	169
-12	-3	5L	169	58
-11	-3	5	399	337
-10	-3	5	311	314
-9	-3	5	1203	1183
-8	-3	5	1229	1227
-7	-3	5	2593	2514
-6	-3	5	1313	1250
-5	-3	5	2189	2203
-4	-3	5	1106	1047
-3	-3	5L	156	163
-2	-3	5	1999	1986
-1	-3	5L	155	36
0	-3	5	2503	2526
1	-3	5	2393	2250
2	-3	5L	157	173
3	-3	5	2703	2740

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
4	-3	5	1967	2021
5	-3	5	799	807
6	-3	5	2589	2526
7	-3	5	256	123
8	-3	5	868	800
9	-3	5L	154	87
10	-3	5L	156	117
11	-3	5L	159	9
12	-3	5	589	630
13	-3	5	541	583
14	-3	5	914	925
15	-3	5	844	893
16	-3	5	406	392
17	-3	5	444	479
18	-3	5	803	854
19	-3	5L	163	192
20	-3	5	299	212
-16	-2	5	258	281
-15	-2	5	398	343
-14	-2	5	329	316
-13	-2	5	1029	1066
-12	-2	5	356	359
-11	-2	5	305	384
-10	-2	5	252	192
-9	-2	5	658	667
-8	-2	5	1388	1352
-7	-2	5	365	349
-6	-2	5	1571	1532
-5	-2	5L	155	58
-4	-2	5	792	787
-3	-2	5	693	640
-2	-2	5	1203	1176
-1	-2	5	2712	2554
0	-2	5	3006	2873
1	-2	5	2514	2392
2	-2	5	3729	3528
3	-2	5	521	473
4	-2	5	2025	1941
5	-2	5	1638	1492
6	-2	5	829	772
7	-2	5	804	831
8	-2	5L	156	26
9	-2	5	1656	1949
10	-2	5	1445	1399
11	-2	5	858	789
12	-2	5	1833	1854
13	-2	5	775	757
14	-2	5	1292	1243
15	-2	5	451	356
16	-2	5	468	424
17	-2	5	396	387

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
18	-2	5	440	447
19	-2	5L	164	192
20	-2	5	486	448
-17	-1	5	548	544
-16	-1	5	249	289
-15	-1	5	823	803
-14	-1	5	1319	1298
-13	-1	5	638	606
-12	-1	5	790	792
-11	-1	5	564	507
-10	-1	5	614	621
-9	-1	5L	164	255
-8	-1	5	725	743
-7	-1	5L	155	11
-6	-1	5	415	399
-5	-1	5	276	214
-4	-1	5	1253	1173
-3	-1	5	591	524
-2	-1	5	829	846
-1	-1	5	1838	1743
1	-1	5	1590	1590
2	-1	5	315	336
3	-1	5	1093	1092
4	-1	5L	156	256
5	-1	5	1675	1576
6	-1	5	1671	1660
7	-1	5	664	570
8	-1	5	3077	3051
9	-1	5	1149	1074
10	-1	5	2619	2583
11	-1	5	1990	2015
12	-1	5L	169	233
13	-1	5	915	926
14	-1	5	641	613
15	-1	5	259	251
16	-1	5	276	290
17	-1	5L	165	5
18	-1	5	304	222
19	-1	5	557	548
-17	0	5L	157	30
-16	0	5	698	671
-15	0	5	746	767
-14	0	5	995	1012
-13	0	5	469	464
-12	0	5	836	886
-11	0	5	1071	1079
-10	0	5	352	296
-9	0	5	1877	1911
-8	0	5	500	506
-7	0	5	755	705
-6	0	5	845	819

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-5	0	5	488	383	11	1	5	730	358	-6	3	5	803	848	-14	5	5	281	169	-8	7	5	1145	1140	7	-10	6	1254	1281
-4	0	5L	155	99	12	1	5	513	545	-5	3	5	2336	2328	-13	5	5	898	924	-7	7	5L	165	30	8	-10	6	462	450
-3	0	5	155	60	13	1	5	1173	1155	-4	3	5	744	710	-12	5	5	729	741	-6	7	5	1198	1189	9	-10	6	1798	1863
-2	0	5	1044	1045	14	1	5	387	462	-3	3	5	2605	2571	-11	5	5	1036	1047	-5	7	5	249	321	10	-10	6	374	347
-1	0	5	959	984	15	1	5	1420	1437	-2	3	5L	163	37	-10	5	5	923	911	-4	7	5	923	871	11	-10	6	741	793
0	0	5	362	403	16	1	5	483	449	-1	3	5	1095	1100	-9	5	5	795	858	-3	7	5	308	246	12	-10	6	367	322
1	0	5	885	866	17	1	5	345	405	0	3	5	523	519	-8	5	5	280	247	-2	7	5	637	641	13	-10	6L	175	140
2	0	5	1607	1602	-17	2	5L	155	15	1	3	5	455	480	-7	5	5	311	370	-1	7	5	891	926	14	-10	6	1043	1039
3	0	5	271	239	-16	2	5	908	881	2	3	5	1881	1904	-6	5	5	915	937	0	7	5	460	404	15	-10	6L	171	160
4	0	5	552	666	-15	2	5L	165	186	3	3	5	1087	1119	-5	5	5L	171	280	1	7	5	729	720	16	-10	6	976	949
5	0	5	1047	1031	-14	2	5L	168	176	4	3	5	1174	1193	-4	5	5	266	190	2	7	5L	168	161	17	-10	6	287	230
6	0	5	237	58	-13	2	5	584	831	5	3	5	1795	1786	-3	5	5	505	528	3	7	5L	166	216	-8	-9	6	518	610
7	0	5	2134	2157	-12	2	5	430	506	6	3	5	752	729	-2	5	5	569	545	4	7	5L	162	13	-7	-9	6L	169	14
8	0	5L	158	90	-11	2	5	1507	1449	7	3	5	860	839	-1	5	5L	165	67	5	7	5	513	549	-6	-9	6L	170	37
9	0	5	2245	2169	-10	2	5L	162	49	8	3	5	1419	1393	0	5	5L	166	72	-5	8	5	388	379	-5	-9	6	459	492
10	0	5	977	990	-9	2	5	1370	1359	9	3	5L	170	118	1	5	5L	166	249	-4	8	5	285	244	-4	-9	6L	177	98
11	0	5	589	612	-8	2	5	606	564	10	3	5	278	262	2	5	5	991	987	-3	8	5	461	484	-3	-9	6	988	986
12	0	5	519	499	-7	2	5	1201	1198	11	3	5L	169	86	3	5	5L	170	10	-2	8	5	976	974	-2	-9	6	696	722
13	0	5L	169	124	-6	2	5	1045	1023	12	3	5	386	409	4	5	5	740	747	-1	8	5	378	389	-1	-9	6	524	574
15	0	5	555	555	-5	2	5	1305	1344	13	3	5L	174	327	5	5	5	264	235	-3	-11	6	236	195	0	-9	6	975	1009
16	0	5	1003	1003	-4	2	5	3085	3007	14	3	5L	163	29	6	5	5L	169	44	-2	-11	6	353	246	1	-9	6	391	323
17	0	5	481	466	-3	2	5	1280	1290	15	3	5	565	589	7	5	5L	168	63	-1	-11	6L	174	94	2	-9	6	637	622
18	0	5L	161	16	-2	2	5	2441	2342	-15	4	5	530	568	8	5	5	372	301	0	-11	6L	172	33	3	-9	6	1030	956
-17	1	5L	157	15	-1	2	5	656	683	-14	4	5	350	348	9	5	5L	170	221	1	-11	6	699	741	4	-9	6	331	285
-16	1	5	308	269	0	2	5	536	470	-13	4	5	299	257	10	5	5	968	934	2	-11	6	274	126	5	-9	6	558	548
-15	1	5	277	179	1	2	5	1589	1619	-12	4	5	724	703	11	5	5L	158	14	3	-11	6	886	886	6	-9	6	355	322
-14	1	5L	171	63	2	2	5	911	882	-11	4	5	1298	1295	-13	6	5L	156	148	4	-11	6L	176	207	7	-9	6	250	226
-13	1	5	744	701	3	2	5	1292	1355	-10	4	5	439	432	-12	6	5	576	576	5	-11	6	468	504	8	-9	6	261	368
-12	1	5	1241	1167	4	2	5	618	622	-9	4	5	1181	1136	-11	6	5L	165	230	6	-11	6	572	560	9	-9	6L	174	19
-11	1	5	558	628	5	2	5L	159	80	-8	4	5	310	337	-10	6	5	882	905	7	-11	6	281	127	10	-9	6L	177	15
-10	1	5	2404	2382	6	2	5	1440	1455	-7	4	5L	170	80	-9	6	5	589	659	8	-11	6	1557	1581	11	-9	6	257	65
-9	1	5	391	351	7	2	5	1697	1725	-6	4	5	823	840	-8	6	5	515	529	9	-11	6	306	299	12	-9	6	463	465
-8	1	5	1841	1892	8	2	5L	165	157	-5	4	5L	168	246	-7	6	5	1537	1529	10	-11	6	1711	1747	13	-9	6	982	1015
-7	1	5	605	553	9	2	5	1927	1949	-4	4	5	953	977	-6	6	5	335	275	11	-11	6L	171	114	14	-9	6	710	657
-6	1	5	978	925	10	2	5L	170	202	-3	4	5	472	483	-5	6	5	1217	1186	12	-11	6	680	697	15	-9	6	1366	1393
-5	1	5	953	940	11	2	5	643	694	-2	4	5	567	594	-4	6	5	638	601	13	-11	6L	169	163	16	-9	6L	181	294
-4	1	5	757	786	12	2	5L	174	223	-1	4	5	484	460	-3	6	5	414	319	14	-11	6L	165	100	17	-9	6	702	696
-3	1	5	2109	2099	13	2	5L	171	124	0	4	5	609	554	-2	6	5L	166	107	15	-11	6	288	263	18	-9	6	342	278
-2	1	5	1159	1143	14	2	5	509	527	1	4	5	1039	1039	-1	6	5L	173	229	-6	-10	6	232	101	-10	-8	6L	165	286
-1	1	5	482	410	15	2	5	418	437	2	4	5	1065	1087	0	6	5	384	350	-5	-10	6	402	400	-9	-8	6L	174	288
0	1	5	900	879	16	2	5L	161	27	3	4	5	1594	1617	1	6	5	312	335	-4	-10	6L	172	131	-8	-8	6	308	380
1	1	5	2221	2157	-16	3	5	487	430	4	4	5	1242	1182	2	6	5L	169	80	-3	-10	6	370	314	-7	-8	6L	174	124
2	1	5	1194	1159	-15	3	5	704	707	5	4	5	517	528	3	6	5	259	240	-2	-10	6	341	343	-6	-8	6L	175	136
3	1	5	2218	2196	-14	3	5	666	646	6	4	5	754	790	4	6	5	774	758	-1	-10	6L	178	231	-5	-8	6L	176	124
4	1	5	917	964	-13	3	5L	169	90	7	4	5	312	278	5	6	5L	167	157	0	-10	6L	177	179	-4	-8	6	1104	1096
5	1	5L	155	100	-12	3	5L	172	72	8	4	5	287	350	6	6	5	692	631	1	-10	6	301	241	-3	-8	6	494	462
6	1	5	466	473	-11	3	5L	169	60	9	4	5	326	318	7	6	5L	163	42	2	-10	6L	176	148	-2	-8	6	1182	1222
7	1	5	770	700	-10	3	5	587	587	10	4	5L	170	82	8	6	5L	159	69	3	-10	6L	175	87	-1	-8	6	1408	1453
8	1	5	455	453	-9	3	5	479	445	11	4	5	994	1013	9	6	5	301	285	4	-10	6	373	338	0	-8	6L	170	24
9	1	5	543	479	-8	3	5L	165	78	12	4	5	289	327	-10	7	5	567	593	5	-10	6L	176	116	1	-8	6	1749	1793
10	1	5	702	772	-7	3	5	654	613	13	4	5	715	703	-9	7	5	327	427	6	-10	6	285	355	2	-8	6	848	904

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
3	-8	6	1193	1219
4	-8	6	545	515
5	-8	6	472	451
6	-8	6	2143	2177
7	-8	6	564	474
8	-8	6	1638	1586
9	-8	6	1006	977
10	-8	6L	174	122
11	-8	6	1011	986
12	-8	6	310	229
13	-8	6	745	806
14	-8	6	795	825
15	-8	6	508	528
16	-8	6	608	604
17	-8	6L	173	68
18	-8	6L	175	333
19	-8	6	322	317
-11	-7	6L	166	58
-10	-7	6	320	292
-9	-7	6	451	476
-8	-7	6	503	581
-7	-7	6	571	599
-6	-7	6	711	699
-5	-7	6	382	420
-4	-7	6L	173	238
-3	-7	6	1332	1418
-2	-7	6	630	550
-1	-7	6	528	552
0	-7	6	1112	1117
1	-7	6	448	388
2	-7	6	1335	1258
3	-7	6	1045	1037
4	-7	6	1193	1244
5	-7	6	3434	3461
6	-7	6L	170	91
7	-7	6	3403	3427
8	-7	6	1057	1047
9	-7	6	1387	1415
10	-7	6	254	287
11	-7	6L	172	121
12	-7	6	535	510
13	-7	6L	174	71
14	-7	6	395	381
15	-7	6L	176	202
16	-7	6	310	229
17	-7	6	483	586
18	-7	6	262	254
19	-7	6	814	837
20	-7	6	300	395
-13	-6	6L	164	157
-12	-6	6	590	598

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-12	-6	6	590	598
-11	-6	6	609	686
-10	-6	6L	176	116
-9	-6	6	1065	1111
-8	-6	6	505	489
-7	-6	6	729	802
-6	-6	6L	174	204
-5	-6	6L	170	20
-4	-6	6	880	929
-3	-6	6	394	360
-2	-6	6	485	436
-1	-6	6	853	841
0	-6	6	336	359
1	-6	6	334	322
2	-6	6L	161	134
3	-6	6	1008	947
4	-6	6	2357	2360
5	-6	6	539	509
6	-6	6	2888	2839
7	-6	6	638	590
8	-6	6	1695	1612
9	-6	6	537	461
10	-6	6L	171	187
11	-6	6	2285	2231
12	-6	6	307	258
13	-6	6	2338	2328
14	-6	6L	177	148
15	-6	6	675	666
16	-6	6	344	320
17	-6	6	289	279
18	-6	6	411	363
19	-6	6L	171	79
20	-6	6	410	350
-14	-5	6L	163	121
-13	-5	6	898	919
-12	-5	6	702	744
-11	-5	6	756	759
-10	-5	6	1025	1011
-9	-5	6L	179	173
-8	-5	6L	171	52
-7	-5	6L	173	66
-6	-5	6	1199	1145
-5	-5	6	304	240
-4	-5	6	368	398
-3	-5	6L	165	54
-2	-5	6	1398	1415
-1	-5	6L	165	315
0	-5	6	968	947
1	-5	6L	163	153
2	-5	6	759	692
3	-5	6	577	602

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
4	-5	6	1162	1168
5	-5	6	706	657
6	-5	6	322	416
7	-5	6	348	320
8	-5	6	277	236
9	-5	6L	165	5
10	-5	6	2215	2224
11	-5	6	437	446
12	-5	6	3114	3133
13	-5	6	377	349
14	-5	6	1514	1551
15	-5	6L	176	74
16	-5	6L	177	86
17	-5	6	605	623
18	-5	6L	175	262
19	-5	6	604	607
20	-5	6	263	121
-14	-4	6	424	460
-13	-4	6	649	651
-12	-4	6	443	559
-11	-4	6	966	923
-10	-4	6	387	337
-9	-4	6L	178	191
-8	-4	6L	177	214
-7	-4	6	2323	2323
-6	-4	6L	169	73
-5	-4	6	2453	2432
-4	-4	6	322	253
-3	-4	6L	164	178
-2	-4	6	711	629
-1	-4	6	1045	939
0	-4	6	1115	1063
1	-4	6	1081	1111
2	-4	6	580	567
3	-4	6	1804	1804
4	-4	6	473	460
5	-4	6	257	156
6	-4	6	723	641
7	-4	6L	162	66
8	-4	6L	164	125
9	-4	6	774	799
10	-4	6L	166	120
11	-4	6	1948	1980
12	-4	6	452	394
13	-4	6	1067	1084
14	-4	6L	177	268
15	-4	6L	178	312
16	-4	6	882	942
17	-4	6	638	628
18	-4	6	1350	1345
19	-4	6L	170	175

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
20	-4	6	820	822
-15	-3	6L	165	202
-14	-3	6	403	354
-13	-3	6	561	562
-12	-3	6	882	931
-11	-3	6	665	678
-10	-3	6L	174	207
-9	-3	6	544	523
-8	-3	6	1961	2027
-7	-3	6	412	420
-6	-3	6	2438	2464
-5	-3	6	786	733
-4	-3	6	1046	1044
-3	-3	6	376	317
-2	-3	6	431	442
-1	-3	6	2341	2179
0	-3	6	1691	1652
1	-3	6	3096	3022
2	-3	6	2723	2626
3	-3	6	777	786
4	-3	6	1501	1420
5	-3	6	786	746
6	-3	6	261	309
7	-3	6L	161	53
8	-3	6	259	144
9	-3	6	1199	1189
10	-3	6	276	224
11	-3	6	726	709
12	-3	6	312	373
13	-3	6	401	344
14	-3	6	893	905
15	-3	6L	180	243
16	-3	6	775	836
17	-3	6	1185	1127
18	-3	6	298	413
19	-3	6	973	934
20	-3	6L	163	80
-16	-2	6	287	229
-15	-2	6L	171	81
-14	-2	6	1143	1140
-13	-2	6L	178	267
-12	-2	6	1725	1662
-11	-2	6	356	287
-10	-2	6	983	947
-9	-2	6	464	455
-8	-2	6	663	613
-7	-2	6	675	656
-6	-2	6	1225	1201
-5	-2	6L	166	60
-4	-2	6	579	569
-3	-2	6	540	476

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	-2	6	2025	2011
-1	-2	6	596	548
0	-2	6	3901	3856
1	-2	6	2161	2120
2	-2	6	2300	2196
3	-2	6	2009	1848
4	-2	6	248	244
5	-2	6	1596	1568
6	-2	6	729	762
7	-2	6	977	1009
8	-2	6	2455	2420
9	-2	6L	165	42
10	-2	6	2585	2549
11	-2	6	1156	1108
12	-2	6	1395	1345
13	-2	6	457	388
14	-2	6L	163	253
15	-2	6	2533	2322
16	-2	6	163	127
17	-2	6	2006	1940
18	-2	6L	272	217
-16	-1	6	160	7
-15	-1	6	886	902
-14	-1	6	443	462
-13	-1	6	1745	1725
-12	-1	6L	179	169
-11	-1	6	1328	1254
-10	-1	6	3418	3444
-9	-1	6	242	364
-8	-1	6	1932	1926
-7	-1	6	626	650
-6	-1	6L	174	209
-5	-1	6	761	773
-4	-1	6	1129	1123
-3	-1	6	167	74
-2	-1	6	173	266
-1	-1	6	463	458
0	-1	6	934	930
1	-1	6	528	531
2	-1	6	366	384
3	-1	6L	168	46
4	-1	6	887	834
5	-1	6L	165	27
6	-1	6	1317	1299
7	-1	6L	172	121
8	-1	6	403	399
9	-1	6	488	512
10	-1	6	325	248
11	-1	6L	180	102
12	-1	6	563	612
13	-1	6L	179	143

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	0	6	891	803
-1	0	6L	163	82
0	0	6	672	628
1	0	6	1259	1312
2	0	6	423	413
3	0	6	560	548
4	0	6	625	578
5	0	6	1655	1508
6	0	6	816	813
7	0	6	1711	1674
8	0	6	1666	1628
9	0	6	307	170
10	0	6	1121	1075
11	0	6	324	226
12	0	6	258	315
13	0	6	1181	1202
14	0	6L	178	45
15	0	6	1795	1823
16	0	6	261	184
17	0	6	858	863
18	0	6L	164	253
-16	1	6	536	565
-15	1	6	508	542
-14	1	6L	173	112
-13	1	6L	178	283
-12	1	6L	179	169
-11	1	6	1443	1449
-10	1	6	893	828
-9	1	6	1610	1585
-8	1	6	1480	1497
-7	1	6	1043	1064
-6	1	6	350	332
-5	1	6	449	404
-4	1	6	1792	1767
-3	1	6	307	340
-2	1	6	2081	2042
-1	1	6	254	206
0	1	6	256	74
1	1	6	313	322
2	1	6	366	384
3	1	6L	168	46
4	1	6	887	834
5	1	6L	165	27
6	1	6	1317	1299
7	1	6L	172	121
8	1	6	403	399
9	1	6	488	512
10	1	6	325	248
11	1	6L	180	102
12	1	6	563	612
13	1	6L	179	143

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
14	1	6	1411	1348	1	3	6	1334	1315	-2	5	6	993	1010	11	-11	7	1038	1082	14	-9	7	1222	1276	6	-7	7	2097	2083
15	1	6L	172	103	2	3	6	397	375	-1	5	6L	176	33	12	-11	7	175	60	15	-9	7	530	512	7	-7	7	295	24
16	1	6	830	876	3	3	6	2469	2501	0	5	6	434	361	13	-11	7	264	314	16	-9	7	1200	1269	8	-7	7	1608	1618
17	1	6L	163	165	4	3	6	1201	1179	1	5	6	777	810	14	-11	7	528	490	17	-9	7L	174	18	9	-7	7L	175	77
-15	2	6	746	748	5	3	6	1588	1540	2	5	6L	174	35	15	-11	7L	168	27	18	-9	7	259	253	10	-7	7L	177	240
-14	2	6L	174	35	6	3	6	921	912	3	5	6	1021	953	-6	-10	7L	165	56	-9	-8	7	684	753	11	-7	7	886	939
-13	2	6	265	231	7	3	6L	164	30	4	5	6	273	237	-5	-10	7	414	407	-8	-8	7	277	248	12	-7	7L	181	98
-12	2	6	154	184	8	3	6L	180	222	5	5	6L	173	111	-4	-10	7	504	350	-7	-8	7	736	752	13	-7	7	1054	1077
-11	2	6	537	535	9	3	6L	176	114	6	5	6L	173	49	-3	-10	7	285	345	-6	-8	7	1003	1083	14	-7	7	365	373
-10	2	6L	178	118	10	3	6L	173	72	7	5	6L	172	23	-2	-10	7L	178	12	-5	-8	7	369	360	15	-7	7	452	466
-9	2	6	1115	1167	11	3	6	972	947	8	5	6	692	742	-1	-10	7L	182	140	-4	-8	7	747	803	16	-7	7L	181	48
-8	2	6	269	189	12	3	6L	173	127	9	5	6	485	496	0	-10	7L	179	103	-3	-8	7	1304	1340	17	-7	7L	180	122
-7	2	6L	174	81	13	3	6	815	798	-10	6	6L	166	26	1	-10	7	312	303	-2	-8	7	328	325	18	-7	7	624	662
-6	2	6	257	233	14	3	6L	165	234	-9	6	6	278	387	2	-10	7	610	625	-1	-8	7	713	723	19	-7	7	420	436
-5	2	6	2301	2300	-14	4	6	255	94	-8	6	6	884	862	3	-10	7	527	448	0	-8	7L	176	140	-12	-6	7	451	462
-4	2	6L	172	242	-13	4	6	383	362	-7	6	6L	170	123	4	-10	7	778	797	1	-8	7	311	186	-11	-6	7	432	388
-3	2	6	3493	3532	-12	4	6	911	901	-6	6	6	1134	1158	5	-10	7	280	281	2	-8	7	386	359	-10	-6	7	1132	1088
-2	2	6	294	358	-11	4	6	325	287	-5	6	6	691	736	6	-10	7L	179	119	3	-8	7L	173	105	-9	-6	7	279	301
-1	2	6	2051	2022	-10	4	6	1509	1479	-4	6	6	768	718	7	-10	7L	180	176	4	-8	7	698	704	-8	-6	7	1242	1195
0	2	6L	166	90	-9	4	6L	176	22	-3	6	6	494	464	8	-10	7	922	973	5	-8	7	1378	1311	-7	-6	7	275	274
1	2	6	402	400	-8	4	6	809	771	-2	6	6	345	317	9	-10	7	529	469	6	-8	7	362	249	-6	-6	7	775	788
2	2	6	1004	1043	-7	4	6L	175	57	-1	6	6	374	374	10	-10	7	994	1003	7	-8	7	1640	1626	-5	-6	7L	178	15
3	2	6	637	641	-6	4	6L	177	85	0	6	6	405	409	11	-10	7L	178	140	8	-8	7	633	612	-4	-6	7	983	1039
4	2	6	1043	1044	-5	4	6L	178	232	1	6	6	567	565	12	-10	7L	176	100	9	-8	7	366	363	-3	-6	7	490	446
5	2	6	1488	1483	-4	4	6	399	376	2	6	6L	174	186	13	-10	7	835	847	10	-8	7	661	657	-2	-6	7	1251	1277
6	2	6L	175	123	-3	4	6	379	349	3	6	6L	172	159	14	-10	7	523	567	11	-8	7L	180	142	-1	-6	7	1497	1479
7	2	6	918	862	-2	4	6	622	657	4	6	6L	172	210	15	-10	7	1354	1415	12	-8	7	402	366	0	-6	7	905	630
8	2	6	693	661	-1	4	6	489	497	5	6	6	331	271	16	-10	7	302	225	13	-8	7	622	526	1	-6	7	2306	2229
9	2	6	301	258	0	4	6	542	538	6	6	6	297	306	17	-10	7	981	1029	14	-8	7	306	265	2	-6	7	958	909
10	2	6L	182	297	1	4	6	421	354	-6	7	6	448	440	-8	-9	7	630	612	15	-8	7	780	809	3	-6	7	812	892
11	2	6L	180	68	2	4	6	1957	1942	-5	7	6	550	554	-7	-9	7	247	238	16	-8	7L	179	153	4	-6	7	1264	1304
12	2	6	468	431	3	4	6	512	473	-4	7	6L	166	127	-6	-9	7	409	467	17	-8	7L	176	53	5	-6	7	657	691
13	2	6	346	386	4	4	6	1924	1928	-3	7	6	379	398	-5	-9	7	488	446	18	-8	7L	181	266	6	-6	7L	169	20
14	2	6L	177	212	5	4	6	491	520	-2	7	6	768	796	-4	-9	7	404	421	19	-8	7	1052	771	7	-6	7	1239	1268
15	2	6L	170	263	6	4	6	482	430	-1	7	6	281	247	-3	-9	7L	181	165	-11	-7	7	323	283	8	-6	7	451	328
-15	3	6L	165	49	7	4	6	480	452	0	7	6	1227	1205	-2	-9	7	889	911	-10	-7	7	328	407	9	-6	7	488	518
-14	3	6L	172	259	8	4	6	434	400	1	7	6	234	63	-1	-9	7	297	328	-9	-7	7	933	913	10	-6	7	1243	1249
-13	3	6	322	323	9	4	6	709	702	-3	-11	7	350	310	0	-9	7	304	170	-8	-7	7	800	865	11	-6	7L	176	100
-12	3	6L	176	59	10	4	6	1036	1026	-2	-11	7	734	785	1	-9	7L	179	107	-7	-7	7	1385	1440	12	-6	7	2505	2473
-11	3	6	1001	1030	11	4	6	490	519	-1	-11	7L	172	19	2	-9	7	559	473	-6	-7	7	281	267	13	-6	7L	184	239
-10	3	6	459	437	12	4	6	1049	1036	0	-11	7L	178	319	3	-9	7	464	485	-5	-7	7	1258	1327	14	-6	7	1599	1649
-9	3	6	1161	1179	-12	5	6	314	335	1	-11	7L	175	69	4	-9	7L	177	107	-4	-7	7	852	917	15	-6	7	416	426
-8	3	6	374	323	-11	5	6	741	760	2	-11	7L	177	132	5	-9	7	389	422	-3	-7	7	1317	1360	16	-6	7	320	310
-7	3	6	716	694	-10	5	6	420	421	3	-11	7	611	633	6	-9	7	463	478	-2	-7	7	368	446	17	-6	7	299	167
-6	3	6	1073	1038	-9	5	6L	176	154	4	-11	7L	184	264	7	-9	7	279	162	-1	-7	7	807	801	18	-6	7L	176	56
-5	3	6L	176	97	-8	5	6L	176	214	5	-11	7	512	472	8	-9	7L	182	238	0	-7	7	979	969	19	-6	7L	173	69
-4	3	6	2187	2137	-7	5	6	727	755	6	-11	7L	183	32	9	-9	7L	180	34	1	-7	7	357	371	-13	-5	7	387	392
-3	3	6	564	543	-6	5	6	386	384	7	-11	7	716	729	10	-9	7L	181	222	2	-7	7	1076	1134	-12	-5	7	625	621
-2	3	6	1435	1420	-5	5	6	632	614	8	-11	7L	186	295	11	-9	7	643	652	3	-7	7	1365	1322	-11	-5	7	1076	1066
-1	3	6	358	292	-4	5	6	968	971	9	-11	7	1541	1580	12	-9	7	342	325	4	-7	7	743	765	-10	-5	7L	183	188
0	3	6	652	647	-3	5	6L	176	23	10	-11	7	412	301	13	-9	7	974	946	5	-7	7	1013	1008	-9	-5	7	843	881

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-8	-5	7L	180	150	9	-4	7	560	516	-8	-2	7	324	131	9	-1	7	1128	1131	-6	1	7	292	218	-13	3	7L	169	94
-7	-5	7	475	421	10	-4	7	399	420	-7	-2	7	1374	1381	10	-1	7	1274	1299	-5	1	7	731	722	-12	3	7	796	791
-6	-5	7	369	361	11	-4	7	257	259	-6	-2	7	800	806	11	-1	7L	179	175	-4	1	7L	178	294	-11	3	7	328	382
-5	-5	7	823	789	12	-4	7	1015	1003	-5	-2	7	1869	1770	12	-1	7	551	580	-3	1	7	1859	1859	-10	3	7	1212	1276
-4	-5	7	996	958	13	-4	7L	197	390	-4	-2	7	1864	1823	13	-1	7	640	690	-2	1	7	1050	1005	-9	3	7	990	1005
-3	-5	7L	176	143	14	-4	7L	178	12	-3	-2	7	470	393	14	-1	7L	182	210	-1	1	7	1130	1160	-8	3	7	887	972
-2	-5	7	1739	1725	15	-4	7	375	322	-2	-2	7	2060	1001	15	-1	7	1345	1361	0	1	7	1450	1433	-7	3	7	769	758
-1	-5	7	725	648	16	-4	7	847	528	-1	-2	7	2557	2460	16	-1	7L	182	264	1	1	7	395	322	-6	3	7	392	435
0	-5	7	2366	2329	17	-4	7	1457	1514	0	-2	7	1141	1123	17	-1	7	851	875	2	1	7	1598	1538	-5	3	7	356	266
1	-5	7	441	381	18	-4	7	415	212	1	-2	7	2699	2605	18	-1	7L	164	96	3	1	7L	175	35	-4	3	7	581	618
2	-5	7	1392	1376	19	-4	7	1371	1414	2	-2	7	369	316	-15	0	7	543	512	4	1	7	788	686	-3	3	7	291	171
3	-5	7	989	979	-14	-3	7	573	555	3	-2	7	408	431	-14	0	7L	173	53	5	1	7	1082	1070	-2	3	7	1088	1081
4	-5	7	574	565	-13	-3	7	742	691	4	-2	7	303	416	-13	0	7	404	354	6	1	7L	179	271	-1	3	7	531	543
5	-5	7	672	624	-12	-3	7	929	963	5	-2	7L	171	259	-12	0	7	350	297	7	1	7	471	381	0	3	7L	179	11
6	-5	7	308	268	-11	-3	7	999	1011	6	-2	7	1137	1130	-11	0	7	627	629	8	1	7L	183	344	1	3	7	518	519
7	-5	7	1439	1372	-10	-3	7	733	733	7	-2	7	1189	1233	-10	0	7	541	526	9	1	7	995	960	2	3	7	1762	1790
8	-5	7	310	173	-9	-3	7L	180	39	8	-2	7	1473	1463	-9	0	7	1014	1065	10	1	7L	178	10	3	3	7L	181	112
9	-5	7L	174	125	-8	-3	7	826	844	9	-2	7	2307	2310	-8	0	7	1497	1489	11	1	7	746	752	4	3	7	1881	1895
10	-5	7L	175	129	-7	-3	7	1154	1082	10	-2	7	584	508	-7	0	7L	180	257	12	1	7	609	620	5	3	7L	181	80
11	-5	7	1953	1932	-6	-3	7	1762	1850	11	-2	7	1165	1082	-6	0	7	1678	1685	13	1	7	342	424	6	3	7	781	775
12	-5	7L	179	65	-5	-3	7	847	812	12	-2	7L	181	237	-5	0	7	592	533	14	1	7	486	474	7	3	7L	181	105
13	-5	7	1922	1983	-4	-3	7	1777	1728	13	-2	7L	180	111	-4	0	7	560	579	15	1	7	711	764	8	3	7L	183	212
14	-5	7L	182	212	-3	-3	7	614	565	14	-2	7L	182	202	-3	0	7	333	293	-14	2	7L	168	89	9	3	7L	182	187
15	-5	7	388	373	-2	-3	7	726	682	15	-2	7L	182	41	-2	0	7	327	159	-13	2	7	417	440	10	3	7	680	692
16	-5	7	592	620	-1	-3	7	761	735	16	-2	7	417	396	-1	0	7	509	515	-12	2	7L	177	108	11	3	7	319	345
17	-5	7L	181	249	0	-3	7	2975	2912	17	-2	7	363	388	0	0	7	673	607	-11	2	7	591	581	12	3	7	760	824
18	-5	7	1138	1153	1	-3	7	687	684	18	-2	7L	172	176	1	0	7	1633	1589	-10	2	7	908	948	-12	4	7L	168	83
19	-5	7L	172	83	2	-3	7	2314	2169	-15	-1	7L	168	12	2	0	7	719	712	-9	2	7	697	668	-11	4	7	635	671
-14	-4	7	315	289	3	-3	7	515	515	-14	-1	7	793	825	3	0	7	2227	2194	-8	2	7	1181	1184	-10	4	7	353	371
-13	-4	7L	171	7	4	-3	7	348	300	-13	-1	7L	177	5	4	0	7	634	666	-7	2	7	704	677	-9	4	7	625	636
-12	-4	7	1107	1085	5	-3	7	525	443	-12	-1	7	510	551	5	0	7	1778	1701	-6	2	7	265	266	-8	4	7	488	466
-11	-4	7L	184	285	6	-3	7L	170	188	-11	-1	7L	184	101	6	0	7	1716	1706	-5	2	7	315	363	-7	4	7L	179	23
-10	-4	7	884	900	7	-3	7	520	498	-10	-1	7	317	293	7	0	7	382	328	-4	2	7	1857	1823	-6	4	7	589	568
-9	-4	7	377	411	8	-3	7	1176	1155	-9	-1	7	828	826	8	0	7	946	892	-3	2	7	791	846	-5	4	7L	181	119
-8	-4	7	749	772	9	-3	7L	174	221	-8	-1	7L	181	50	9	0	7	388	337	-2	2	7	1538	1529	-4	4	7	1033	1046
-7	-4	7	537	531	10	-3	7	1469	1411	-7	-1	7	1717	1671	10	0	7	348	303	-1	2	7	1145	1190	-3	4	7	890	888
-6	-4	7	1963	1977	11	-3	7L	177	46	-6	-1	7	969	950	11	0	7	564	553	0	2	7L	178	118	-2	4	7	1233	1291
-5	-4	7	1405	1303	12	-3	7L	179	85	-5	-1	7	2226	2210	12	0	7L	183	191	1	2	7	357	315	-1	4	7	660	643
-4	-4	7	1079	1141	13	-3	7	428	447	-4	-1	7	898	845	13	0	7	508	514	2	2	7	272	245	0	4	7	1028	1011
-3	-4	7	1519	1493	14	-3	7	293	289	-3	-1	7	2180	2112	14	0	7	1367	1392	3	2	7	1330	1355	1	4	7	725	767
-2	-4	7	255	282	15	-3	7	417	390	-2	-1	7	894	866	15	0	7	386	374	4	2	7	653	610	2	4	7	695	712
-1	-4	7	368	321	16	-3	7	672	675	-1	-1	7	1790	1757	16	0	7	1234	1256	5	2	7	1130	1088	3	4	7	1366	1411
0	-4	7L	166	131	17	-3	7	255	207	0	-1	7	1076	1081	17	0	7L	171	231	6	2	7L	179	169	4	4	7	391	378
1	-4	7	790	750	18	-3	7	1024	1060	1	-1	7	1825	1757	-14	1	7	595	582	7	2	7L	180	65	5	4	7	621	621
2	-4	7	851	831	19	-3	7L	170	87	2	-1	7	837	849	-13	1	7L	177	146	8	2	7	703	676	6	4	7	282	111
3	-4	7L	168	268	-14	-2	7L	176	173	3	-1	7	266	254	-12	1	7L	179	68	9	2	7L	182	73	7	4	7L	178	133
4	-4	7	336	273	-13	-2	7	1125	1120	4	-1	7	1769	1771	-11	1	7L	180	203	10	2	7	695	646	8	4	7	576	574
5	-4	7	543	582	-12	-2	7	603	621	5	-1	7	1475	1435	-10	1	7	604	631	11	2	7	670	722	9	4	7L	177	202
6	-4	7	1642	1592	-11	-2	7	934	953	6	-1	7L	173	123	-9	1	7	1076	1133	12	2	7L	180	37	10	4	7	864	894
7	-4	7L	167	157	-10	-2	7	434	356	7	-1	7	2363	2268	-8	1	7	317	340	13	2	7	611	626	-10	5	7	348	314
8	-4	7	1306	1312	-9	-2	7	675	688	8	-1	7	1484	1463	-7	1	7	1118	1175	14	2	7L	170	225	-9	5	7L	168	83

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-8	5	7	318	340	3	-10	8	1590	1608	3	-8	8L	183	43	-6	-6	8L	189	55	13	-5	8L	192	264	-2	-3	8	1515	1436
-7	5	7L	177	250	4	-10	8L	189	84	4	-8	8L	185	81	-5	-6	8	347	311	14	-5	8	330	271	-1	-3	8	1647	1606
-6	5	7	518	511	5	-10	8	1552	1583	5	-8	8	623	523	-4	-6	8L	186	157	15	-5	8L	188	98	0	-3	8	1348	1274
-5	5	7	855	885	6	-10	8L	189	14	6	-8	8	424	480	-3	-6	8	923	937	16	-5	8	349	325	1	-3	8	2567	2522
-4	5	7L	182	182	7	-10	8	584	539	7	-8	8	414	419	-2	-6	8	1288	1301	17	-5	8	732	740	2	-3	8	960	911
-3	5	7	975	1018	8	-10	8	438	400	8	-8	8L	188	145	-1	-6	8	984	993	18	-5	8L	179	96	3	-3	8	729	648
-2	5	7	453	465	9	-10	8L	188	164	9	-8	8L	188	116	0	-6	8	2861	2825	19	-5	8	882	919	4	-3	8	1138	1103
-1	5	7	644	694	10	-10	8	844	804	10	-8	8	965	1025	1	-6	8L	184	195	-13	-4	8	295	220	5	-3	8	506	513
0	5	7L	179	90	11	-10	8L	190	96	11	-8	8L	186	19	2	-6	8	2880	2782	-12	-4	8	319	99	6	-3	8	944	899
1	5	7	439	412	12	-10	8	339	352	12	-8	8	673	658	3	-6	8	1092	999	-11	-4	8	900	923	7	-3	8	351	278
2	5	7	303	306	13	-10	8	501	517	13	-8	8L	191	113	4	-6	8	1707	1658	-10	-4	8L	183	13	8	-3	8	513	470
3	5	7	531	491	14	-10	8	640	674	14	-8	8L	193	346	5	-6	8L	179	6	-9	-4	8L	184	251	9	-3	8	558	579
4	5	7L	176	166	15	-10	8	412	416	15	-8	8	331	315	6	-6	8	549	502	-8	-4	8L	188	28	10	-3	8	301	195
5	5	7	372	312	16	-10	8	1023	1045	16	-8	8L	188	255	7	-6	8	1609	1550	-7	-4	8	889	832	11	-3	8	398	431
6	5	7	690	671	-7	-9	8	565	620	17	-8	8	267	246	8	-6	8L	180	107	-6	-4	8	656	655	12	-3	8L	189	203
7	5	7	593	415	-6	-9	8L	184	236	18	-8	8	487	542	9	-6	8	938	943	-5	-4	8	980	1007	13	-3	8	1500	1518
-6	6	7	337	425	-5	-9	8L	182	17	-10	-7	8L	175	192	10	-6	8	309	294	-4	-4	8	1270	1194	14	-3	8L	186	95
-5	6	7	256	293	-4	-9	8	533	541	-9	-7	8	477	500	11	-6	8	790	771	-3	-4	8L	183	102	15	-3	8	680	719
-4	6	7	513	555	-3	-9	8	819	724	-8	-7	8	803	822	12	-6	8	463	410	-2	-4	8	859	833	16	-3	8L	186	30
-3	6	7L	171	8	-2	-9	8	456	415	-7	-7	8	456	562	13	-6	8	996	1035	-1	-4	8	696	698	17	-3	8	357	355
-2	6	7L	173	67	-1	-9	8	695	702	-6	-7	8	1171	1141	14	-6	8	433	524	0	-4	8L	182	275	18	-3	8L	174	48
-1	6	7L	172	128	0	-9	8	605	515	-5	-7	8	361	276	15	-6	8L	188	89	1	-4	8L	175	93	-13	-2	8	421	367
0	6	7	503	516	1	-9	8L	188	29	-4	-7	8	1273	1359	16	-6	8	392	462	2	-4	8	557	540	-12	-2	8L	185	147
1	6	7L	172	174	2	-9	8	823	873	-3	-7	8	559	530	17	-6	8	322	215	3	-4	8	567	505	-11	-2	8	539	536
2	6	7L	173	221	3	-9	8	350	203	-2	-7	8	1334	1323	18	-6	8	537	498	4	-4	8	274	282	-10	-2	8	347	317
3	6	7	454	472	4	-9	8	880	968	-1	-7	8	734	700	19	-6	8L	178	168	5	-4	8	2367	2371	-9	-2	8L	191	255
-2	-11	8L	173	147	5	-9	8	356	267	0	-7	8	712	715	-12	-5	8	270	238	6	-4	8	357	345	-8	-2	8L	188	94
-1	-11	8	756	885	6	-9	8	570	582	1	-7	8	2172	2154	-11	-5	8	261	190	7	-4	8	2830	2684	-7	-2	8	335	389
0	-11	8L	182	138	7	-9	8L	191	226	2	-7	8	635	661	-10	-5	8	633	618	8	-4	8	457	415	-6	-2	8	1472	1452
1	-11	8	511	566	8	-9	8L	191	167	3	-7	8	1709	1674	-9	-5	8	307	126	9	-4	8	1517	1436	-5	-2	8	1193	1214
2	-11	8	556	541	9	-9	8	946	975	4	-7	8	1356	1371	-8	-5	8L	189	110	10	-4	8	308	242	-4	-2	8	1470	1404
3	-11	8L	186	216	10	-9	8L	191	160	5	-7	8	308	303	-7	-5	8L	192	228	11	-4	8	287	272	-3	-2	8	1999	1968
4	-11	8	1255	1242	11	-9	8	1128	1143	6	-7	8	604	642	-6	-5	8	955	932	12	-4	8	766	,795	-2	-2	8	541	549
5	-11	8L	188	18	12	-9	8	435	482	7	-7	8L	183	97	-5	-5	8	435	401	13	-4	8L	188	102	-1	-2	8	2217	2105
6	-11	8	780	848	13	-9	8L	191	31	8	-7	8L	189	281	-4	-5	8	436	412	14	-4	8	1013	1006	0	-2	8	1637	1605
7	-11	8L	186	75	14	-9	8	703	683	9	-7	8	455	497	-3	-5	8	1389	1343	15	-4	8L	191	326	1	-2	8	1799	1678
8	-11	8	292	271	15	-9	8	768	798	10	-7	8L	185	157	-2	-5	8	616	626	16	-4	8L	188	13	2	-2	8L	183	134
9	-11	8	427	334	16	-9	8	407	358	11	-7	8	430	490	-1	-5	8	2083	2015	17	-4	8	286	274	3	-2	8	1090	999
10	-11	8	604	659	17	-9	8	394	339	12	-7	8	979	919	0	-5	8	357	334	18	-4	8	819	859	4	-2	8	1455	1397
11	-11	8L	184	156	-9	-8	8L	174	49	13	-7	8	512	485	1	-5	8	2015	1973	19	-4	8L	175	10	5	-2	8L	185	245
12	-11	8L	185	118	-8	-8	8	698	764	14	-7	8	524	512	2	-5	8	528	463	-13	-3	8	302	286	6	-2	8	988	938
13	-11	8L	181	247	-7	-8	8	563	570	15	-7	8	505	576	3	-5	8	1587	1538	-12	-3	8	836	880	7	-2	8	1374	1431
14	-11	8L	180	265	-6	-8	8	269	253	16	-7	8	309	300	4	-5	8	608	591	-11	-3	8	307	259	8	-2	8L	185	206
-5	-10	8L	174	89	-5	-8	8	1125	1159	17	-7	8L	185	83	5	-5	8	909	846	-10	-3	8	859	867	9	-2	8	1332	1309
-4	-10	8	370	345	-4	-8	8	832	855	18	-7	8L	178	67	6	-5	8	2488	2483	-9	-3	8L	187	163	10	-2	8L	188	266
-3	-10	8L	181	72	-3	-8	8	1167	1209	19	-7	8	491	494	7	-5	8	308	318	-8	-3	8L	186	51	11	-2	8	335	372
-2	-10	8L	183	188	-2	-8	8	1099	1129	-11	-6	8	282	227	8	-5	8	2645	2595	-7	-3	8	791	718	12	-2	8	747	713
-1	-10	8L	183	52	-1	-8	8	825	758	-10	-6	8L	179	63	9	-5	8	560	567	-6	-3	8	295	286	13	-2	8	326	299
0	-10	8	269	242	0	-8	8L	185	10	-9	-6	8	652	639	10	-5	8	553	517	-5	-3	8	1570	1553	14	-2	8	702	690
1	-10	8	611	636	1	-8	8	356	472	-8	-6	8	404	411	11	-5	8L	186	131	-4	-3	8	690	655	15	-2	8	678	639
2	-10	8	356	260	2	-8	8	611	630	-7	-6	8	403	407	12	-5	8	534	509	-3	-3	8	1023	941	16	-2	8L	184	70

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
17	-2	8L	182	274	6	0	8	1473	1465	1	2	8	703	712	8	4	8	658	645	6	-9	9L	204	233	5	-7	9	893	897
-13	-1	8L	178	68	7	0	8L	194	290	2	2	8	502	524	-5	5	8L	175	24	7	-9	9L	197	102	6	-7	9	671	674
-12	-1	8L	185	203	8	0	8	589	623	3	2	8	622	532	-4	5	8	293	395	8	-9	9	937	934	7	-7	9L	200	229
-11	-1	8	458	521	9	0	8	1105	1062	4	2	8	908	927	-3	5	8	637	609	9	-9	9	295	296	8	-7	9	494	573
-10	-1	8L	191	171	10	0	8L	194	103	5	2	8L	191	231	-2	5	8	264	203	10	-9	9	2007	2027	9	-7	9L	195	151
-9	-1	8	631	646	11	0	8	1439	1311	6	2	8	322	369	-1	5	8	551	552	11	-9	9L	199	63	10	-7	9	306	239
-8	-1	8	303	349	12	0	8	409	426	7	2	8	751	754	0	5	8L	176	52	12	-9	9	1458	1543	11	-7	9L	195	176
-7	-1	8	402	409	13	0	8L	188	122	8	2	8	273	217	1	5	8L	182	280	13	-9	9L	199	228	12	-7	9L	196	84
-6	-1	8	932	969	14	0	8	551	530	9	2	8	1113	1102	2	5	8	331	392	14	-9	9	325	320	13	-7	9L	198	23
-5	-1	8	1147	1103	15	0	8	492	582	10	2	8L	186	175	3	5	8	477	410	15	-9	9	569	516	14	-7	9	715	682
-4	-1	8	1194	1225	-13	1	8	499	497	11	2	8	604	613	-1	-11	9	443	439	16	-9	9L	190	122	15	-7	9	653	662
-3	-1	8	702	652	-12	1	8	640	645	12	2	8	365	416	0	-11	9	463	542	17	-9	9	426	409	16	-7	9	506	449
-2	-1	8	1391	1336	-11	1	8	280	234	-11	3	8	340	317	1	-11	9L	191	6	-7	-8	9	590	527	17	-7	9	917	906
-1	-1	8L	181	145	-10	1	8L	187	75	-10	3	8	667	686	9	-11	9L	192	90	-6	-8	9	279	255	18	-7	9L	186	79
0	-1	8	1866	1810	-9	1	8L	185	136	-9	3	8	317	338	10	-11	9	402	256	-5	-8	9	318	311	-10	-6	9L	186	246
1	-1	8	1138	1040	-8	1	8	763	793	-8	3	8	975	1032	11	-11	9L	190	92	-4	-8	9	473	456	-9	-6	9L	188	80
2	-1	8	1763	1767	-7	1	8	313	218	-7	3	8L	187	188	12	-11	9L	188	237	-3	-8	9	1025	1050	-8	-6	9L	197	348
3	-1	8	2819	2672	-6	1	8L	189	123	-6	3	8	825	803	13	-11	9	421	324	-2	-8	9	585	493	-7	-6	9	309	121
4	-1	8L	184	125	-5	1	8L	188	29	-5	3	8	277	74	14	-11	9	300	139	-1	-8	9	485	440	-6	-6	9	592	550
5	-1	8	2616	2507	-4	1	8	1099	1137	-4	3	8	632	656	-4	-10	9L	184	27	0	-8	9	289	379	-5	-6	9	641	596
6	-1	8	1445	1508	-3	1	8	288	288	-3	3	8	855	894	-3	-10	9L	187	231	1	-8	9	419	424	-4	-6	9L	197	80
7	-1	8	1059	1018	-2	1	8	888	878	-2	3	8	757	781	-2	-10	9L	192	290	2	-8	9L	196	58	-3	-6	9L	201	249
8	-1	8	1240	1197	-1	1	8	987	1028	-1	3	8	1110	1140	-1	-10	9	400	278	3	-8	9	457	533	-2	-6	9	823	760
9	-1	8L	189	22	0	1	8	375	361	0	3	8	1162	1166	0	-10	9L	193	138	4	-8	9	627	623	-1	-6	9	1025	1044
10	-1	8L	190	27	1	1	8	881	860	1	3	8L	188	155	1	-10	9L	196	107	5	-8	9L	196	88	0	-6	9	383	305
11	-1	8L	185	20	2	1	8	535	539	2	3	8	871	868	2	-10	9	938	885	6	-8	9	891	924	1	-6	9	1957	1868
12	-1	8L	185	71	3	1	8	542	540	3	3	8	1153	1193	3	-10	9L	202	193	7	-8	9	467	456	2	-6	9	853	791
13	-1	8L	186	78	4	1	8L	189	14	4	3	8	386	415	4	-10	9	1713	1708	8	-8	9	431	459	3	-6	9	1879	1776
14	-1	8	643	672	5	1	8	478	421	5	3	8	681	656	5	-10	9	555	484	9	-8	9	1572	1476	4	-6	9	367	438
15	-1	8	309	352	6	1	8L	188	250	6	3	8	379	294	6	-10	9	1338	1362	10	-8	9	473	503	5	-6	9	1149	1098
16	-1	8	638	669	7	1	8	525	496	7	3	8L	191	278	7	-10	9L	201	30	11	-8	9	1260	1295	6	-6	9	1260	1247
17	-1	8	512	491	8	1	8	1388	1463	8	3	8L	187	172	8	-10	9	413	376	12	-8	9	398	223	7	-6	9L	196	142
-13	0	8	556	512	9	1	8	403	359	9	3	8L	183	114	9	-10	9	1007	988	13	-8	9L	197	203	8	-6	9	2087	2040
-12	0	8L	183	99	10	1	8	1776	1767	10	3	8L	181	295	10	-10	9L	198	8	14	-8	9	411	436	9	-6	9L	200	256
-11	0	8	540	575	11	1	8	324	330	-9	4	8	316	346	11	-10	9	1313	1347	15	-8	9	360	371	10	-6	9	1419	1289
-10	0	8	636	641	12	1	8	864	876	-8	4	8	406	346	12	-10	9L	197	268	16	-8	9	834	857	11	-6	9L	197	231
-9	0	8L	192	180	13	1	8	548	507	-7	4	8	442	416	13	-10	9	505	531	17	-8	9L	190	93	12	-6	9L	199	113
-8	0	8	328	280	14	1	8L	179	24	-6	4	8	305	245	14	-10	9	322	345	-9	-7	9L	184	234	13	-6	9	539	438
-7	0	8	674	728	-12	2	8	517	526	-5	4	8	645	593	15	-10	9L	184	132	-8	-7	9	524	499	14	-6	9L	203	340
-6	0	8	583	560	-11	2	8L	181	75	-4	4	8	518	592	-6	-9	9L	184	116	-7	-7	9L	191	75	15	-6	9	349	320
-5	0	8L	185	81	-10	2	8	563	560	-3	4	8	878	925	-5	-9	9	270	255	-6	-7	9L	198	23	16	-6	9	753	710
-4	0	8	594	603	-9	2	8	1079	1114	-2	4	8	1073	1119	-4	-9	9	694	651	-5	-7	9L	203	198	17	-6	9L	197	243
-3	0	8	637	660	-8	2	8	316	349	-1	4	8	943	983	-3	-9	9L	196	141	-4	-7	9	653	634	18	-6	9L	189	252
-2	0	8	511	484	-7	2	8	926	950	0	4	8	504	544	-2	-9	9	1065	1052	-3	-7	9	570	560	-11	-5	9L	184	49
-1	0	8L	185	220	-6	2	8L	191	72	1	4	8	738	725	-1	-9	9L	196	58	-2	-7	9L	197	164	-10	-5	9	267	184
0	0	8	1488	1469	-5	2	8L	186	75	2	4	8	325	339	0	-9	9	509	508	-1	-7	9	691	724	-9	-5	9L	195	24
1	0	8	1364	1311	-4	2	8L	191	128	3	4	8	765	779	1	-9	9	336	377	0	-7	9	1047	1072	-8	-5	9	438	550
2	0	8	2429	2393	-3	2	8	289	328	4	4	8L	185	105	2	-9	9L	202	157	1	-7	9L	196	49	-7	-5	9	724	731
3	0	8	461	458	-2	2	8	631	633	5	4	8	559	628	3	-9	9	834	827	2	-7	9	1580	1577	-6	-5	9	813	844
4	0	8	2294	2298	-1	2	8	331	310	6	4	8	711	701	4	-9	9	371	341	3	-7	9	972	896	-5	-5	9	724	678
5	0	8	603	602	0	2	8	457	487	7	4	8L	178	21	5	-9	9	453	522	4	-7	9	1109	1017	-4	-5	9L	205	343

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-3	-5	9L	196	125
-2	-5	9L	197	212
-1	-5	9	337	328
0	-5	9	583	471
1	-5	9	539	426
2	-5	9	682	547
3	-5	9L	193	202
4	-5	9	755	696
5	-5	9	1736	1680
6	-5	9	358	378
7	-5	9	3109	2934
8	-5	9	437	367
9	-5	9	2527	2439
10	-5	9	359	452
11	-5	9	703	685
12	-5	9	416	372
13	-5	9	304	202
14	-5	9	1031	1014
15	-5	9	478	462
16	-5	9L	198	335
17	-5	9L	190	238
18	-5	9	263	199
-11	-4	9L	191	213
-10	-4	9	569	663
-9	-4	9	724	745
-8	-4	9L	200	156
-7	-4	9	831	853
-6	-4	9	604	634
-5	-4	9L	200	121
-4	-4	9L	198	207
-3	-4	9L	200	97
-2	-4	9	374	338
-1	-4	9	668	697
0	-4	9L	193	13
1	-4	9	1240	1168
2	-4	9L	195	253
3	-4	9L	192	325
4	-4	9	861	827
5	-4	9	378	313
6	-4	9	2126	2073
7	-4	9L	201	290
8	-4	9	1881	1789
9	-4	9	467	374
10	-4	9	685	673
11	-4	9	821	829
12	-4	9L	204	44
13	-4	9	1961	1984
14	-4	9L	204	174
15	-4	9	1444	1475
16	-4	9L	195	103
17	-4	9	346	324

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-12	-3	9	346	287
-11	-3	9	674	757
-10	-3	9	786	835
-9	-3	9	323	324
-8	-3	9	714	705
-7	-3	9L	199	199
-6	-3	9	508	452
-5	-3	9L	200	84
-4	-3	9	906	890
-3	-3	9	545	562
-2	-3	9	465	403
-1	-3	9	732	737
0	-3	9	1733	1648
1	-3	9	466	525
2	-3	9	891	858
3	-3	9	600	542
4	-3	9	498	389
5	-3	9	573	499
6	-3	9	522	554
7	-3	9L	194	49
8	-3	9L	196	182
9	-3	9L	200	319
10	-3	9	306	378
11	-3	9L	203	285
12	-3	9	1752	1761
13	-3	9	354	261
14	-3	9	1858	1855
15	-3	9L	194	146
16	-3	9	582	574
17	-3	9L	188	168
-12	-2	9L	187	220
-11	-2	9	870	834
-10	-2	9L	194	20
-9	-2	9	854	876
-8	-2	9L	198	193
-7	-2	9L	199	222
-6	-2	9L	200	145
-5	-2	9	1321	1293
-4	-2	9L	202	34
-3	-2	9	727	749
-2	-2	9	478	530
-1	-2	9	772	779
0	-2	9	1128	1117
1	-2	9	427	448
2	-2	9	1025	1015
3	-2	9	1402	1352
5	-2	9	1655	1592
6	-2	9	758	755
7	-2	9	456	527
8	-2	9	975	990
9	-2	9L	197	161

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
10	-2	9	519	442
11	-2	9	875	826
13	-2	9	985	973
14	-2	9L	200	234
15	-2	9L	194	257
16	-2	9L	189	87
-12	-1	9	355	462
-11	-1	9	691	720
-10	-1	9	821	877
-9	-1	9	702	731
-8	-1	9L	199	212
-7	-1	9	609	632
-6	-1	9	744	806
-5	-1	9	795	702
-4	-1	9	768	712
-3	-1	9	463	483
-2	-1	9L	194	53
-1	-1	9	383	369
0	-1	9L	193	122
1	-1	9	1120	1128
2	-1	9	1317	1317
3	-1	9	790	707
4	-1	9	1793	1799
5	-1	9	352	296
6	-1	9	1303	1267
7	-1	9	514	454
8	-1	9	483	509
9	-1	9	510	439
10	-1	9	352	406
11	-1	9	1096	1030
12	-1	9L	199	190
13	-1	9	335	364
14	-1	9	278	221
15	-1	9L	184	108
-11	0	9L	190	237
-10	0	9	855	881
-9	0	9L	196	194
-8	0	9	423	429
-7	0	9L	196	29
-6	0	9	683	655
-5	0	9L	200	5
-4	0	9	1009	999
-2	0	9	631	611
-1	0	9	423	292
1	0	9	294	329
2	0	9	1081	1059
3	0	9	881	883
4	0	9L	199	244
5	0	9	857	864
6	0	9L	199	52
7	0	9	727	668

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
8	0	9	1076	1118
9	0	9	647	604
10	0	9	1870	1881
11	0	9L	197	56
12	0	9	1272	1250
13	0	9L	197	338
14	0	9L	190	281
-11	1	9	607	644
-9	1	9L	196	190
-8	1	9L	194	123
-7	1	9	364	326
-6	1	9	440	436
-5	1	9	368	253
-4	1	9	879	855
-3	1	9	700	729
-2	1	9	676	636
-1	1	9L	197	106
0	1	9L	200	73
1	1	9	673	696
2	1	9L	199	253
3	1	9	435	350
4	1	9	321	271
5	1	9L	201	96
6	1	9L	196	159
7	1	9	638	697
9	1	9	1535	1563
10	1	9L	196	148
11	1	9	1230	1297
12	1	9	299	269
-9	2	9L	188	43
-8	2	9	941	992
-6	2	9	673	629
-4	2	9L	196	34
-3	2	9L	198	184
-2	2	9	346	347
-1	2	9L	198	304
2	2	9L	201	218
3	2	9	819	869
4	2	9	299	248
5	2	9	479	472
6	2	9L	195	168
7	2	9	500	445
8	2	9	617	651
9	2	9	335	324
10	2	9	387	488
-8	3	9	602	593
-7	3	9	626	573
-6	3	9	560	630
-5	3	9	326	340
-4	3	9L	195	162
-3	3	9	429	481

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	3	9	862	937
-1	3	9	453	390
0	3	9	544	590
1	3	9	290	254
2	3	9L	196	281
3	3	9L	195	217
4	3	9L	196	321
5	3	9L	192	288
6	3	9	523	505
7	3	9L	187	140
-4	4	9L	186	33
-3	4	9	740	798
-2	4	9L	190	71
-1	4	9	829	901
0	4	9L	187	41
1	4	9	358	353
2	4	9	329	292
3	4	9L	186	138
1-11	10L	195	159	
2-11	10L	193	126	
3-11	10	349	171	
4-11	10	995	994	
5-11	10	512	467	
6-11	10	937	981	
7-11	10	486	432	
8-11	10	384	308	
9-11	10L	191	17	
10-11	10L	193	74	
11-11	10L	303	308	
12-11	10L	307	155	
-2-10	10	573	513	
-1-10	10	713	776	
0-10	10	285	303	
1-10	10L	202	333	
2-10	10	372	234	
3-10	10	551	553	
4-10	10	591	521	
5-10	10	787	786	
6-10	10	650	663	
7-10	10	394	295	
8-10	10	286	239	
9-10	10L	202	200	
10-10	10	1103	1173	
11-10	10	398	314	
12-10	10	1103	1175	
13-10	10L	194	70	
14-10	10	462	503	
-4 -9	10	292	342	
-3 -9	10	756	759	
-2 -9	10	601	618	
-1 -9	10	596	577	

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
0	-9	10	463	572
1	-9	10L	206	285
2	-9	10L	202	222
3	-9	10	563	554
4	-9	10L	203	63
5	-9	10	974	926
6	-9	10L	210	238
7	-9	10L	106	191
8	-9	10	635	641
9	-9	10	1200	1196
10	-9	10	775	792
11	-9	10	1639	1642
12	-9	10	386	340
13	-9	10	750	759
14	-9	10	318	177
15	-9	10L	191	10
16	-9	10	592	586
-6	-8	10	364	402
-5	-8	10	334	380
-4	-8	10	471	462
-3	-8	10L	202	238
-2	-8	10	618	612
-1	-8	10L	208	170
0	-8	10L	203	179
1	-8	10	314	295
2	-8	10L	201	35
3	-8	10	448	521
4	-8	10	358	411
5	-8	10	784	759
6	-8	10	431	437
7	-8	10	801	775
8	-8	10L	207	277
9	-8	10	630	622
10	-8	10	972	950
11	-8	10	690	615
12	-8	10	364	406
13	-8	10L	199	59
14	-8	10	485	467
15	-8	10	861	871
16	-8	10	506	538
-7	-7	10	345	382
-6	-7	10	672	738
-5	-7	10	504	448
-4	-7	10	302	278
-3	-7	10	735	758
-2	-7	10	389	352
-1	-7	10L	207	269
0	-7	10	366	313
1	-7	10	440	393
2	-7	10	320	293
3	-7	10L	204	172

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
4	-7	10	842	784
5	-7	10L	206	200
6	-7	10L	207	198
7	-7	10L	202	179
8	-7	10	345	349
9	-7	10L	206	20
10	-7	10L	203	115
11	-7	10	369	382
12	-7	10L	202	142
13	-7	10	796	849
14	-7	10	500	518
15	-7	10	771	791
16	-7	10	704	1001
17	-7	10	396	308
-8	-6	10L	198	175
-7	-6	10	880	903
-6	-6	10	891	861
-5	-6	10	651	662
-4	-6	10	1161	1152
-3	-6	10	458	315
-2	-6	10	843	867
-1	-6	10	597	563
0	-6	10L	198	145
1	-6	10L	202	183
2	-6	10L	206	270
3	-6	10	937	931
4	-6	10L	206	249
5	-6	10L	204	169
6	-6	10	384	241
7	-6	10	1448	1402
8	-6	10	479	539
9	-6	10	1261	1316
10	-6	10	807	796
11	-6	10	332	323
12	-6	10	564	477
13	-6	10L	209	178
14	-6	10L	203	42
15	-6	10	661	624
16	-6	10L	196	14
17	-6	10	416	389
-9	-5	10	519	519
-8	-5	10L	206	349
-7	-5	10	991	1045
-6	-5	10	639	603
-5	-5	10	1237	1226
-4	-5	10L	205	115
-3	-5	10	1151	1155
-2	-5	10	392	362
-1	-5	10	1033	1032
0	-5	10	391	317
1	-5	10	652	630

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
2	-5	10	1308	1228
3	-5	10L	200	26
4	-5	10	456	408
5	-5	10	317	291
6	-5	10	1141	1164
7	-5	10	529	480
8	-5	10	1542	1513
9	-5	10	865	752
10	-5	10	918	865
11	-5	10L	208	15
12	-5	10	320	180
13	-5	10	1017	1042
14	-5	10L	206	188
15	-5	10	1057	1050
16	-5	10L	195	131
17	-5	10	442	390
-10	-4	10	597	627
-9	-4	10	409	364
-8	-4	10	1002	1032
-7	-4	10L	198	116
-6	-4	10	737	739
-5	-4	10L	201	176
-4	-4	10	364	417
-3	-4	10L	199	62
-2	-4	10	697	661
-1	-4	10	511	398
0	-4	10	1305	1334
1	-4	10	1362	1306
2	-4	10	817	869
3	-4	10	1128	1113
4	-4	10L	204	17
5	-4	10L	205	218
6	-4	10L	203	43
7	-4	10	470	485
8	-4	10	635	637
9	-4	10L	205	265
10	-4	10L	206	192
11	-4	10L	206	198
12	-4	10	1373	1393
13	-4	10L	208	194
14	-4	10	1734	1739
15	-4	10L	202	47
16	-4	10	761	818
-10	-3	10	408	431
-9	-3	10	1012	1022
-8	-3	10L	200	31
-7	-3	10	361	386
-6	-3	10	408	411
-5	-3	10	500	515
-4	-3	10	498	500
-3	-3	10	562	530

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	-3	10	485	439
-1	-3	10	634	682
0	-3	10	816	742
1	-3	10	762	747
2	-3	10	867	784
3	-3	10	467	354
4	-3	10	681	661
5	-3	10	432	327
6	-3	10	422	507
7	-3	10	518	529
8	-3	10	702	689
9	-3	10	761	647
10	-3	10	510	518
11	-3	10	550	557
12	-3	10L	205	183
13	-3	10	1206	1275
14	-3	10	334	221
15	-3	10	669	722
-10	-2	10	1015	983
-9	-2	10	432	459
-8	-2	10	387	449
-7	-2	10	830	854
-6	-2	10	726	681
-5	-2	10	969	955
-4	-2	10	1118	1070
-3	-2	10	958	979
-2	-2	10L	203	61
-1	-2	10	629	587
0	-2	10	471	427
1	-2	10L	210	332
2	-2	10L	205	110
3	-2	10	514	416
4	-2	10	598	620
5	-2	10L	210	303
6	-2	10L	203	34
7	-2	10	747	693
8	-2	10	625	621
9	-2	10L	205	134
10	-2	10	294	229
11	-2	10L	207	275
12	-2	10	372	399
13	-2	10L	197	35
14	-2	10L	195	178
15	-2	10	405	177
-9	-1	10	412	475
-8	-1	10	855	875
-7	-1	10L	203	173
-6	-1	10	1008	1030
-5	-1	10	603	576
-4	-1	10	1428	1388
-3	-1	10L	208	199

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	-1	10	909	936
-1	-1	10	816	830
0	-1	10	418	416
1	-1	10	632	560
2	-1	10	888	860
3	-1	10L	201	113
4	-1	10	381	278
5	-1	10L	209	38
6	-1	10L	206	272
7	-1	10	323	186
8	-1	10	406	381
9	-1	10L	206	55
11	-1	10L	202	49
12	-1	10	701	662
-1	-1	10L	193	195
-9	0	10	350	492
-8	0	10L	196	85
-7	0	10	474	390
-6	0	10L	204	224
-5	0	10	905	903
-4	0	10	929	971
-3	0	10	1076	1041
-2	0	10	1309	1336
-1	0	10L	207	36
0	0	10	1171	1166
1	0	10	835	789
2	0	10	883	881
3	0	10	396	236
4	0	10	641	601
5	0	10	463	471
6	0	10L	203	82
7	0	10L	203	149
8	0	10	336	379
9	0	10	961	1035
10	0	10	294	226
11	0	10	1020	1046
12	0	10	296	160
-8	1	10	430	492
-7	1	10	502	532
-6	1	10L	200	83
-5	1	10	953	1120
-4	1	10	507	472
-3	1	10	1036	1092
-2	1	10L	203	107
-1	1	10	869	842
0	1	10L	207	300
1	1	10	906	898
2	1	10L	202	97
3	1	10	1033	951
4	1	10	687	760
5	1	10	363	375

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
6	1	10	626	560
7	1	10	289	353
8	1	10L	199	225
9	1	10	454	381
10	1	10	591	563
-6	2	10	809	838
-5	2	10L	195	174
-4	2	10	545	553
-3	2	10L	195	33
-2	2	10L	200	76
-1	2	10L	195	22
0	2	10L	196	25
1	2	10L	201	213
2	2	10	360	514
3	2	10	668	656
4	2	10	497	460
5	2	10	700	729
6	2	10L	197	238
7	2	10	365	369
-1	3	10	751	777
0	3	10L	195	328
1	3	10L	191	214
4-11	11L		201	169
5-11	11		432	420
6-11	11		524	468
7-11	11L		200	122
8-11	11L		204	239
9-11	11L		201	224
0-10	11		1051	1120
1-10	11L		206	107
2-10	11		617	595
3-10	11		324	206
4-10	11L		210	14
5-10	11		756	742
6-10	11L		210	16
7-10	11		637	611
8-10	11		353	330
9-10	11		423	333
10-10	11		335	380
11-10	11		775	792
12-10	11L		205	223
-2 -9	11L		204	139
-1 -9	11		887	929
0 -9	11L		210	38
1 -9	11		608	674
2 -9	11L		210	142
3 -9	11L		216	293
4 -9	11		983	1012
5 -9	11		312	292
6 -9	11		1271	1293
7 -9	11		362	440

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
8	-9	11	326	402
9	-9	11	570	624
10	-9	11	543	581
11	-9	11	735	738
12	-9	11	399	410
13	-9	11	339	360
14	-9	11L	205	284
-4	-8	11	558	490
-3	-8	11L	208	215
-2	-8	11L	211	235
-1	-8	11L	216	164
0	-8	11L	213	24
1	-8	11L	212	3
2	-8	11L	213	64
3	-8	11	807	814
4	-8	11L	219	327
5	-8	11	1310	1351
6	-8	11	320	229
7	-8	11	899	909
8	-8	11	388	386
9	-8	11L	216	114
10	-8	11	712	715
11	-8	11L	209	82
12	-8	11	771	729
13	-8	11	558	583
14	-8	11L	204	3
15	-8	11	705	777
-6	-7	11L	197	103
-5	-7	11	562	564
-4	-7	11	524	546
-3	-7	11	319	237
-2	-7	11	683	672
-1	-7	11	763	733
0	-7	11	344	413
1	-7	11	323	329
2	-7	11	562	549
3	-7	11L	216	288
4	-7	11	570	653
5	-7	11L	213	143
6	-7	11	625	576
7	-7	11L	218	237
8	-7	11	577	474
9	-7	11L	215	11
10	-7	11	469	510
11	-7	11	659	621
12	-7	11	574	607
13	-7	11	359	333
14	-7	11	752	736
15	-7	11L	211	368
-6	-6	11	597	597
-5	-6	11	947	998

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-4	-6	11L	213	48
-3	-6	11	1226	1246
-2	-6	11	870	806
-1	-6	11	1035	1027
0	-6	11	416	369
1	-6	11	806	760
2	-6	11	647	653
3	-6	11	337	317
4	-6	11	688	696
5	-6	11L	217	84
6	-6	11L	218	57
7	-6	11L	218	157
8	-6	11	483	460
9	-6	11	519	558
10	-6	11L	218	96
11	-6	11	347	411
12	-6	11L	224	386
13	-6	11L	213	25
14	-6	11L	206	116
15	-6	11L	206	36
-7	-5	11	340	267
-6	-5	11	940	905
-5	-5	11L	214	84
-4	-5	11	957	952
-3	-5	11	427	464
-2	-5	11	1099	1049
-1	-5	11L	215	51
0	-5	11	1175	1136
1	-5	11	1291	1265
2	-5	11	418	525
3	-5	11	1834	1785
4	-5	11L	223	378
5	-5	11	1011	973
6	-5	11L	220	304
7	-5	11L	216	66
8	-5	11	536	516
9	-5	11L	215	9
10	-5	11	598	594
11	-5	11	422	383
12	-5	11	409	359
13	-5	11L	211	255
14	-5	11	743	748
15	-5	11L	199	46
-7	-4	11	393	442
-6	-4	11L	206	40
-5	-4	11L	207	47
-4	-4	11L	211	146
-3	-4	11L	212	57
-2	-4	11	310	293
-1	-4	11	643	587
0	-4	11	1319	1252

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
1	-4	11	602	560
2	-4	11	2010	1926
3	-4	11L	222	274
4	-4	11	1408	1336
5	-4	11	356	366
6	-4	11	781	827
7	-4	11	709	704
8	-4	11	565	558
9	-4	11	1240	1177
10	-4	11	467	363
11	-4	11	351	276
12	-4	11L	213	207
13	-4	11	682	702
14	-4	11L	206	155
-8	-3	11	357	347
-7	-3	11L	206	86
-6	-3	11	544	489
-5	-3	11L	214	211
-4	-3	11	895	989
-3	-3	11	485	578
-2	-3	11L	222	393
-1	-3	11	986	924
0	-3	11L	216	250
1	-3	11	999	957
2	-3	11L	218	74
3	-3	11	768	754
4	-3	11	313	311
5	-3	11	863	832
6	-3	11	805	756
7	-3	11	666	611
8	-3	11	1586	1516
9	-3	11L	220	240
10	-3	11	1159	1101
11	-3	11L	211	137
12	-3	11L	208	10
13	-3	11L	210	257
14	-3	11L	201	184
-7	-2	11L	206	238
-6	-2	11	568	533
-5	-2	11	972	923
-4	-2	11	968	939
-3	-2	11	509	440
-2	-2	11	947	912
-1	-2	11	453	410
0	-2	11L	219	94
1	-2	11L	218	339
2	-2	11	343	396
3	-2	11L	217	113
4	-2	11L	216	149
5	-2	11	521	570
6	-2	11L	217	135

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
7	-2	11	1194	1155
8	-2	11L	212	29
9	-2	11	1138	1066
10	-2	11	373	296
11	-2	11	314	385
12	-2	11L	205	79
-7	-1	11L	205	293
-6	-1	11L	207	172
-5	-1	11	825	812
-4	-1	11L	214	190
-3	-1	11	1074	1034
-2	-1	11	819	820
-1	-1	11	368	167
0	-1	11	1082	1049
1	-1	11	861	826
2	-1	11	888	869
3	-1	11	682	598
4	-1	11	649	659
5	-1	11L	215	105
6	-1	11	645	621
7	-1	11L	214	131
8	-1	11	426	386
9	-1	11	448	388
10	-1	11L	206	50
11	-1	11	323	376
-5	0	11	603	540
-4	0	11	707	729
-3	0	11	913	1015
-2	0	11L	218	386
-1	0	11	1166	1184
0	0	11	347	339
1	0	11	1080	1129
2	0	11	357	250
3	0	11	1012	1014
4	0	11	553	610
5	0	11	658	602
6	0	11	916	845
7	0	11L	206	20
8	0	11L	205	222
9	0	11	405	336
-3	1	11L	210	291
-2	1	11	536	513
-1	1	11L	206	20
0	1	11	522	544
1	1	11L	208	42
2	1	11	862	858
3	1	11	851	864
4	1	11	731	680
5	1	11	1306	1315
4	-10	12L	212	278
5	-10	12L	207	110

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
6	-10	12	793	856
7	-10	12L	205	110
8	-10	12	481	528
9	-10	12	384	102
0	-9	12	331	342
1	-9	12	490	478
2	-9	12	364	201
3	-9	12L	215	363
4	-9	12L	212	15
5	-9	12	1252	1285
6	-9	12L	217	96
7	-9	12	1109	1209
8	-9	12L	213	29
9	-9	12	421	431
10	-9	12	407	333
11	-9	12L	204	49
-8	-8	12L	210	192
-8	-8	12	507	469
0	-8	12L	214	270
1	-8	12	421	436
2	-8	12L	216	173
3	-8	12	409	376
4	-8	12	960	946
5	-8	12	420	360
6	-8	12	1269	1239
7	-8	12	464	406
8	-8	12	719	668
9	-8	12	323	228
10	-8	12L	216	137
11	-8	12	942	909
12	-8	12L	211	237
-3	-7	12L	217	377
-2	-7	12	819	824
-1	-7	12L	217	274
0	-7	12	988	938
1	-7	12	374	216
2	-7	12	400	389
3	-7	12	406	427
4	-7	12L	213	84
5	-7	12	389	408
6	-7	12	403	295
7	-7	12L	219	61
8	-7	12L	217	108
9	-7	12L	217	24
10	-7	12	696	701
11	-7	12L	213	20
12	-7	12	1089	1087
13	-7	12L	212	188
-4	-6	12	511	463
-3	-6	12	662	738
-2	-6	12	617	621

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-1	-6	12	830	882
0	-6	12	608	604
1	-6	12L	218	188
2	-6	12	442	415
3	-6	12	908	851
4	-6	12L	222	275
5	-6	12	391	424
6	-6	12	627	563
7	-6	12	321	79
8	-6	12	334	269
9	-6	12	355	402
10	-6	12L	215	46
11	-6	12	740	793
12	-6	12L	219	93
13	-6	12	410	522
-5	-5	12L	205	41
-4	-5	12	611	519
-3	-5	12L	214	172
-2	-5	12	505	498
-1	-5	12	583	536
0	-5	12	522	504
1	-5	12	507	413
2	-5	12	1419	1425
3	-5	12	444	391
4	-5	12	1392	1374
5	-5	12	709	740
6	-5	12	815	843
7	-5	12	323	134
8	-5	12	480	456
9	-5	12	517	553
10	-5	12	456	427
11	-5	12	363	329
12	-5	12	364	301
13	-5	12L	207	242
-5	-4	12	461	377
-4	-4	12	738	709
-3	-4	12L	220	355
-2	-4	12L	215	224
-1	-4	12L	221	216
0	-4	12L	222	122
1	-4	12	991	987
2	-4	12	390	347
3	-4	12	1267	1266
4	-4	12	589	663
5	-4	12	868	852
6	-4	12L	220	86
7	-4	12	477	420
8	-4	12	1165	1223
9	-4	12	395	269
10	-4	12	1221	1255
11	-4	12L	213	61

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
12	-4	12	340	376
-4	-3	12L	213	263
-3	-3	12	662	701
-2	-3	12L	214	26
-1	-3	12L	213	172
0	-3	12	329	231
1	-3	12L	220	175
2	-3	12L	219	38
3	-3	12	488	493
4	-3	12L	221	95
5	-3	12L	218	52
8	-3	12L	220	81
9	-3	12	1631	1570
10	-3	12L	212	162
11	-3	12	841	826
-4	-2	12	427	456
-3	-2	12L	212	216
-2	-2	12L	213	17
-1	-2	12L	214	21
0	-2	12L	220	268
1	-2	12	732	704
2	-2	12L	219	78
3	-2	12	808	753
4	-2	12L	217	87
5	-2	12L	215	186
6	-2	12	606	677
7	-2	12L	217	26
8	-2	12	970	954
9	-2	12L	218	317
-2	-1	12	352	366
-1	-1	12	573	560
0	-1	12	551	511
1	-1	12	411	461
2	-1	12	742	784
3	-1	12	467	471
4	-1	12L	211	97
5	-1	12	486	432
6	-1	12	401	372
7	-1	12L	210	218

6.3.

Abb. 30

Alternierende Bindungslängen im Hexamolybdat-Cyclophosphazen (104,105)

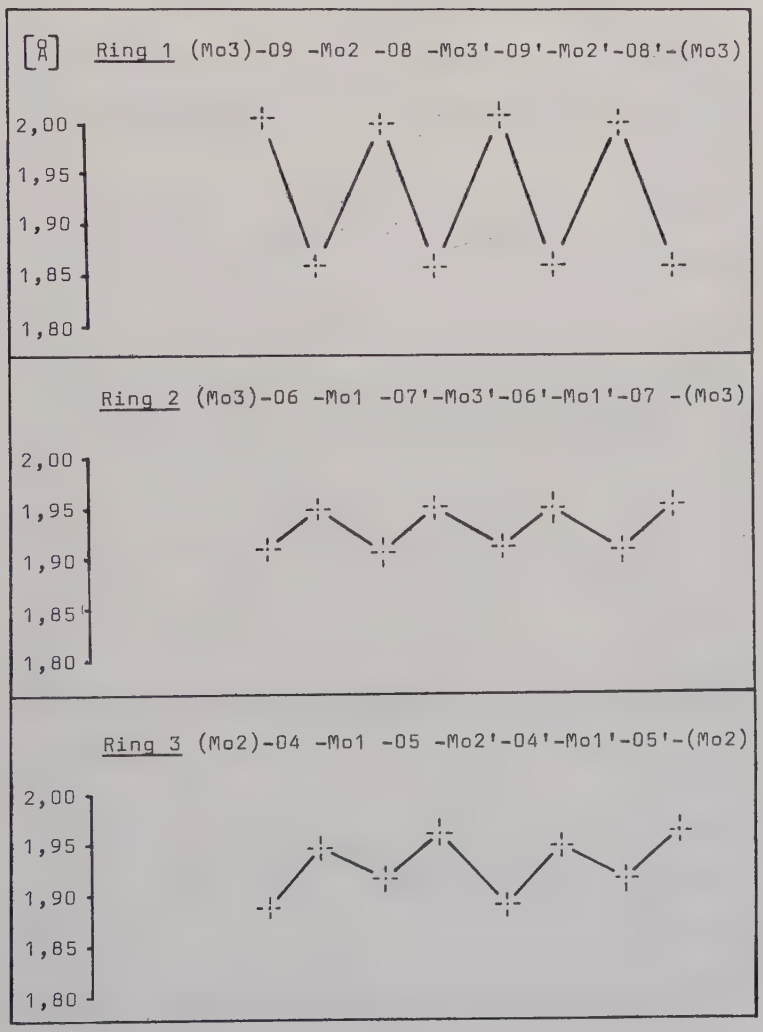


Abb. 31

Bindungslängen W - O_b im $[NR_4]_2W_6O_{19}$

Anion (O19)

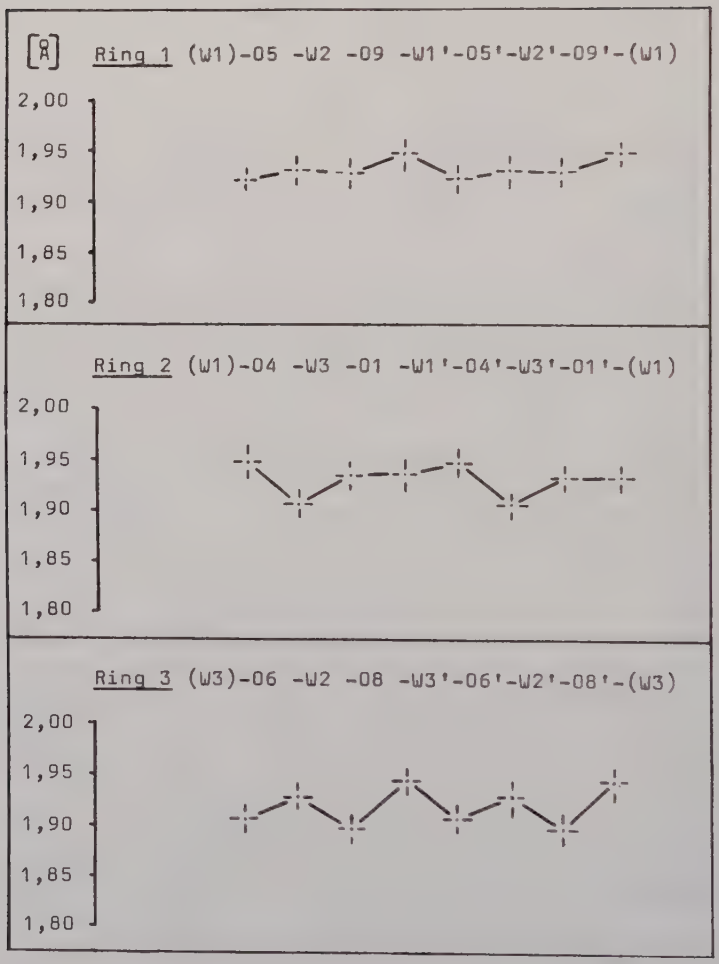
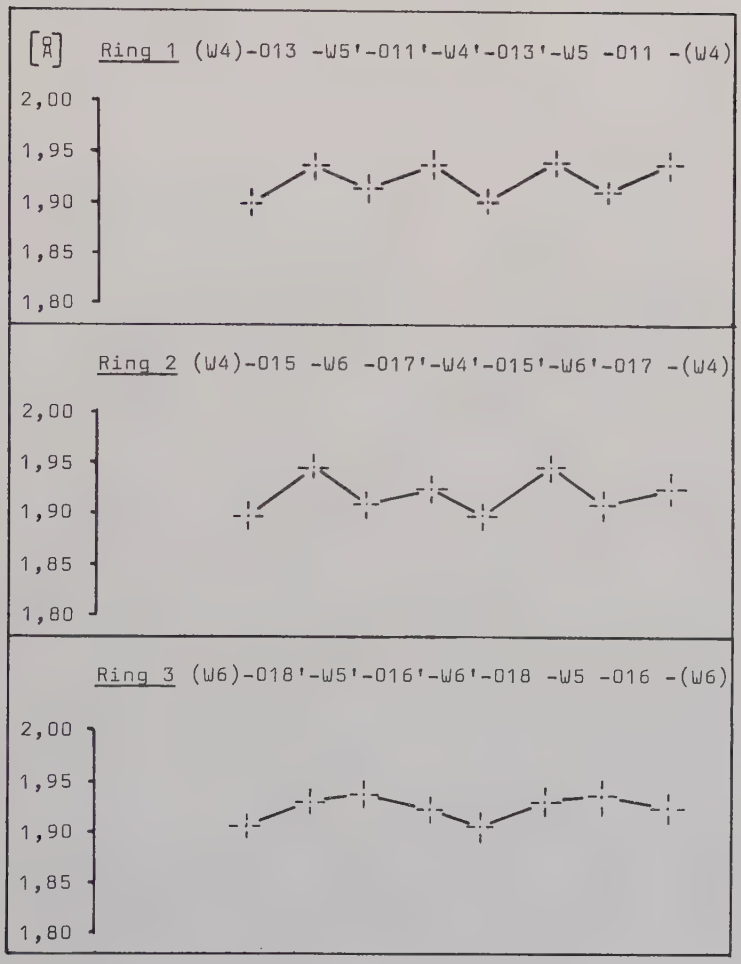


Abb. 31 Fortsetzung

Bindungslängen W - O_b im $[NR_4]_2W_6O_{19}$

Anion (020)



6.4.

Tabelle 28

Bindungslängen einerseits zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen und andererseits zwischen den Kohlenstoffatomen untereinander für die Kationen (N1) und (N2). Nummerierung der Stickstoff- und Kohlenstoffatome siehe Abbildungen 27 und 28.

(N1)		(N2)	
Bindung	d [Å]	Bindung	d [Å]
N1 - C111	1,49(4)	N2 - C211	1,55(2)
- C121	1,58(4)	C221	1,56(4)
- C131	1,53(3)	C231	1,53(2)
- C141	1,55(4)	C241	1,53(3)
C111 - C112	1,46(4)	C211 - C212	1,54(3)
C112 - C113	1,56(6)	C212 - C213	1,57(3)
C113 - C114	1,46(6)	C213 - C214	1,57(3)
C121 - C122	1,55(6)	C221 - C222	1,54(4)
C122 - C123	1,34(9)	C222 - C223	1,60(4)
C123 - C124	1,53(8)	C223 - C224	1,51(3)
C131 - C132	1,55(4)	C231 - C232	1,54(3)
C132 - C133	1,56(5)	C232 - C233	1,56(3)
C133 - C134	1,45(6)	C233 - C234	1,47(6)
C141 - C142	1,53(5)	C241 - C242	1,54(4)
C142 - C143	1,53(4)	C242 - C243	1,57(3)
C143 - C144	1,46(5)	C243 - C244	1,55(3)

Tabelle 29

Winkel an den Stickstoffatomen und den aliphatischen Ketten für die Kationen (N1) und (N2).

(N1)		(N2)	
Winkel	[Grad]	Winkel	[Grad]
C111- N1 -C121	108,1(18)	C211- N2 -C221	111,1(17)
C131	109,5(23)	C231	104,1(12)
C141	112,2(17)	C241	114,2(16)
C121 C131	113,6(17)	C221 C231	110,0(16)
C141	104,6(23)	C241	105,0(14)
C131 C141	109,0(16)	C231 C241	112,7(17)
N1 -C111-C112	118,3(30)	N2 -C211-C212	112,6(14)
C111-C112-C113	109,7(33)	C211-C212-C213	106,1(15)
C112-C113-C114	112,9(44)	C212-C213-C214	110,7(17)
N1 -C121-C122	115,7(24)	N2 -C221-C222	113,9(15)
C121-C122-C123	113,0(35)	C221-C222-C223	107,6(17)
C122-C123-C124	110,7(39)	C222-C223-C224	113,5(24)
N1 -C131-C132	113,3(20)	N2 -C231-C232	116,1(14)
C131-C132-C133	109,6(25)	C231-C232-C233	108,2(16)
C132-C133-C134	111,8(26)	C232-C233-C234	112,6(23)
N1 -C141-C142	112,8(29)	N2 -C241-C242	114,0(15)
C141-C142-C143	107,8(31)	C241-C242-C243	109,9(18)
C142-C143-C144	113,0(37)	C242-C243-C244	111,3(21)

6.5.

Tabelle 30

Anisotrope Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome; für die Temperaturfaktoren $U_{ij}\left[\text{Å}^2\right]$ gelten die Gleichungen (G 25) und (G 28); sie sind mit dem Faktor 10^3 multipliziert.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C111	78(17)	90(18)	89(21)	53(15)	2(15)	22(16)
C112	147(28)	75(18)	111(25)	33(18)	-19(21)	34(18)
C113	197(36)	32(13)	137(29)	24(17)	-45(26)	24(16)
C114	369(70)	136(35)	142(39)	140(43)	-82(43)	8(30)
C121	168(29)	75(18)	49(17)	47(18)	0(17)	23(14)
C122	228(47)	73(20)	115(28)	59(25)	-9(29)	14(19)
C123	568(99)	94(25)	120(37)	139(41)	17(48)	58(26)
C124	216(40)	104(24)	143(32)	20(25)	-55(29)	80(24)
C131	63(15)	97(20)	71(18)	5(14)	-20(13)	27(15)
C132	61(17)	181(34)	99(26)	23(19)	-2(17)	36(24)
C133	104(22)	117(23)	96(23)	52(18)	-41(18)	20(19)
C134	97(21)	196(35)	117(26)	87(23)	21(19)	96(26)
C141	88(19)	111(22)	68(19)	49(17)	3(15)	15(17)
C142	93(19)	117(23)	79(21)	57(17)	7(16)	35(18)
C143	79(18)	120(25)	135(28)	50(17)	20(18)	68(22)
C144	118(23)	94(20)	98(24)	39(18)	21(19)	55(18)
C211	59(13)	42(11)	49(14)	8(10)	-1(11)	8(10)
C212	54(13)	53(13)	76(17)	18(11)	17(12)	11(12)
C213	55(14)	100(19)	74(17)	12(13)	4(12)	46(15)
C214	85(19)	153(28)	73(21)	59(19)	25(16)	42(20)
C221	96(17)	30(10)	62(15)	21(11)	-19(13)	17(10)
C222	85(16)	70(15)	55(14)	18(12)	-41(12)	22(12)
C223	117(21)	50(14)	98(20)	34(14)	-44(17)	21(14)
C224	104(21)	83(18)	92(21)	45(16)	17(17)	52(16)
C231	68(13)	45(11)	47(13)	27(10)	-2(10)	12(10)
C232	46(12)	66(14)	50(14)	11(10)	16(10)	21(11)
C233	66(16)	74(16)	69(18)	16(13)	-2(13)	9(14)
C234	96(20)	112(24)	115(26)	57(18)	4(19)	39(20)
C241	68(14)	61(14)	37(13)	4(11)	-19(11)	23(11)
C242	81(16)	51(13)	63(16)	12(12)	-16(13)	21(12)
C243	86(16)	73(15)	55(15)	15(13)	-22(13)	34(12)
C244	83(17)	114(20)	27(13)	32(15)	-3(12)	17(13)

6.6. Schwingungsfrequenzen der Polywolframate in IR- und Ramanspektren

Die Schwingungsfrequenzen und damit die Banden in IR- und Ramanspektren hängen von den beteiligten Massen, den Bindungskräften, von der Symmetrie usw. ab. Wenn im Verlauf der Schwingung eine Änderung der Polarisierbarkeit auftritt, läßt sich eine Ramanbande erfassen (Lichtstreuung). Molekülschwingungen, die dabei eine Änderung des Dipolmomentes verursachen, rufen Lichtabsorption im IR-Bereich hervor.

Es lassen sich für bestimmte Baugruppen Erwartungsbereiche angeben. Für die Frequenzen in Polywolframaten sind von R. Mattes (232) Untersuchungen gemacht worden. Z. B. gibt er für die terminalen Metallsauerstoffatomschwingungen folgende Werte an (in $[cm^{-1}]$):

	$1\ O_t$	$2\ O_t,\ C_{2v}$	$3\ O_t,\ C_{3v}$
W^{VI}	970 - 1050	ν_s 930 - 970 ν_{as} 880 - 920	ν_s 900 - 940 ν_{as} 810 - 860

Im Gegensatz zum sonst üblichen Befund liegen hier bei den endständigen Sauerstoffatomen die symmetrischen Schwingungsfrequenzen bei höheren Wellenzahlen als die der asymmetrischen Schwingungen.

Verbrückende Wolframatom - Sauerstoffatom - Wolframatom-Schwingungen allgemein kann man im Bereich von 450 - 900 $[cm^{-1}]$ erwarten, z. B. Schwingungen eckenverknüpfender W——O——W-Bindungen mit 180 [Grad] Winkel und lokaler $D_{\infty h}$-Symmetrie haben wegen großer Orbitalüberlappung Werte etwa zwischen 800 - 900 $[cm^{-1}]$. Wenn der Winkel deutlich kleiner wird als 180[Grad]- es liegt dann lokal C_{2v}-Symmetrie vor - entstehen Banden bei niedrigeren Wellenzahlen.

Die Schwingungsfrequenzen von $W<^{O}_{O}>W$-Brücken befinden sich unterhalb von 850 $[cm^{-1}]$. Die Metallvalenz-, Metalldeformations- und Metallsauerstoffdeformationsschwingungen treten unter 500 $[cm^{-1}]$ auf.

Text zu Abb. 32 bis 34

Das IR- und Ramanspektrum des Tetrabutylammoniumhexawolframats

Die Spektren des Hexawolframats sind aufgrund der an Polyanionen mit M_6O_{19}-Struktur durchgeführten Normalkoordinatenanalyse (97,98,108,36,63) und der Untersuchungen von R. Mattes (232) genau bekannt. Idealisiert gehört das Wolframation zur Symmetriegruppe O_h. Da ein Symmetriezentrum vorliegt, gilt das Alternativverbot: Schwingungen die, bezogen auf das Zentrum, symmetrisch verlaufen sind ramanaktiv, jene die, bezogen auf das

Zentrum, antisymmetrisch verlaufen sind infrarotaktiv. Durch die hohe Symmetrie sind die Spektren relativ bandenarm: 11 ramanaktive ($3A_{1g}$, $4E_g$, $4F_{2g}$) und 7 infrarotaktive (F_{1u}) Banden.

Zuordnung einiger Banden (97,98):
Mit den höchsten Frequenzen treten die Schwingungen der terminalen Sauerstoffatome auf, die polarisierte Bande 995 $\left[cm^{-1}\right]$ (Rasse A_{1g}, gleichphasig) und die depolarisierte Bande 972 $\left[cm^{-1}\right]$ (E_g, ungleichphasig) im Ramanspektrum und die Bande 975 $\left[cm^{-1}\right]$ (F_{1u}, ungleich-

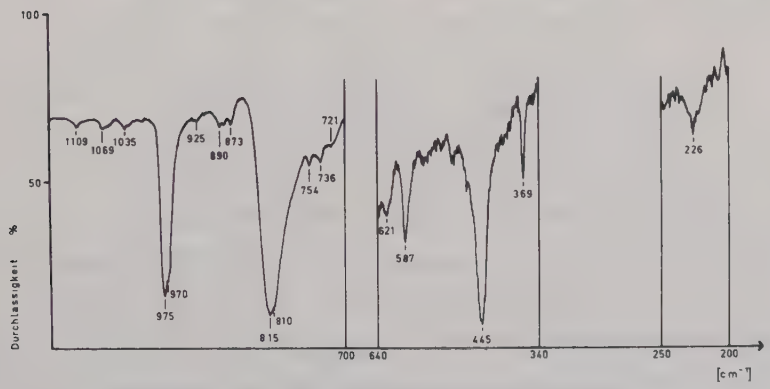


Abb. 32 Das IR-Spektrum des kristallinen Tetrabutylammoniumhexawolframats; Gerät Beckmann IR-11 und IR-7; Nujol; weiterer Text s. o.

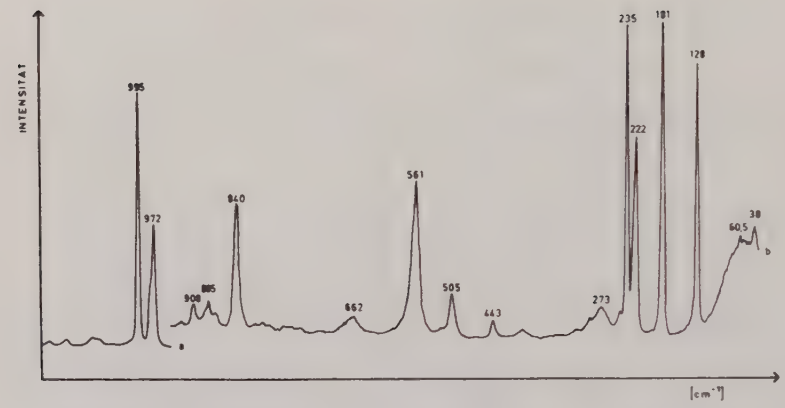


Abb. 33 Das Ramanspektrum des kristallinen Tetrabutylammoniumhexawolframats; Gerät Cary 82; Krypton-Laser, 6471 [Å], Leistung an der Probe 400 mW; sensitivity: a = 20000, b = 1,1·5000 CTS/SEC; weiterer Text s. o.

phasig) im IR-Spektrum. Das in Aceton aufgenommene Spektrum zeigt zwar um wenige Wellenzahlen verschobene Banden, bietet aber die Möglichkeit der Bestimmung des Depolarisationsgrades. Auch zeigt sich ein weiterer Vorteil der organischen Kationen, wie zum Beispiel durch das Tetrabutylammoniumkation. Die Feststoff- und Lösungsspektren lassen sich gut vergleichen, da die chemische Umgebung der Anionen jeweils ähnlich ist. Von den asymmetrischen W——O-Banden ist eine bei

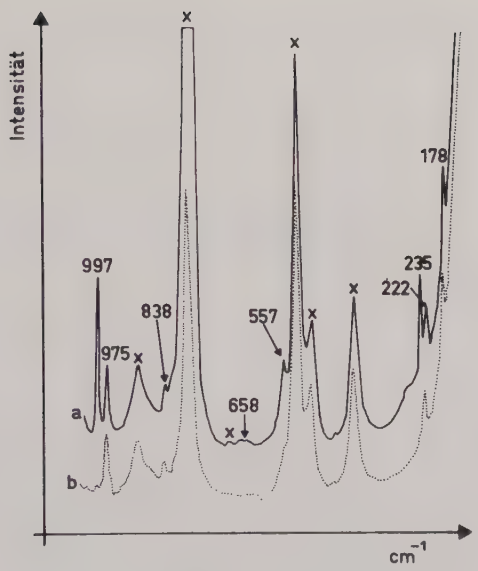


Abb. 34 Das Ramanspektrum des in Aceton gelösten Tetrabutylammoniumhexawolframats (aus 97); a = I||, b = I⊥, x = Acetonbanden; Aufnahmegerät: Spex-Spektrometer (Ar-Laser, 5145[Å]; weiterer Text s. o.

840 [cm^{-1}] ramanaktiv (E_g) und eine bei 815 infrarotaktiv (F_{1u}), von den symmetrischen, tieferliegenden eine IR-aktiv, 587 [cm^{-1}] (F_{1u}) und drei ramanaktiv 662 (F_{2g}), 561 (A_{1g}, polarisiert) und 505 (E_g)[cm^{-1}]. Beim Hexamolybdat existiert statt der drei letzten nur eine stark verbreiterte bei 580 [cm^{-1}], was zu der

Vorhersage der Ungleichartigkeit der Mo——O_b-Bindungen führte. Die W——O_c-Bindung gibt Anlaß zu einer IR-aktiven starken Bande bei 445 $[cm^{-1}]$ (asymmetrische Valenzschwingung), zu einer polarisierten bei 235 (A_{1g}) und einer depolarisierten bei 181 (E_g) $[cm^{-1}]$. Die restlichen Banden sind Metall- und Deformationsschwingungen zuzuordnen.

7. Literaturverzeichnis

(1) H. Siebert
Z. anorg. allg. Chem. 275, 225 (1954)

(2) L. A. Woodward u. H. L. Roberts
Trans Faraday Soc. 52, 615 (1956)

(3) R. H. Busy u. O. L. Keller
J. Chem. Phys. 41, 215 (1964)

(4) L. Pauling
J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 2868

(5) G. Jander u. U. Krüerke
Z. anorg. allg. Chem. 265, 244 (1951)

(6) D. L. Kepert
Prog. inorg. Chem. IV., 199 (1962)

(7) O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje u.
E. Schwarzmann
Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965)

(8) K. F. Jahr u. J. Fuchs
Angew. Chem. 78, 725 (1966)

(9) G. Jander u. W. Heukeshoven
Z. anorg. Chem. 187, 62 (1930)

(10) G. Ewald
Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin (1951)

(11) P. Souchay
Ann. Chim. 18, 61, 169 (1943)

(12) G. Jander u. F. Exner
Z. phys. Chem. A 190, 195 (1942)

(13) G. Jander, D. Mojert u. T. Aden
Z. anorg. allg. Chem. 180, 129 (1929)

(14) H. Schulz u. G. Jander
Z. anorg. allg. Chem. 162, 141 (1927)

(15) I. Hapke
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. TU Berlin (1955)

(16) J. F. Duncan u. D. L. Kepert
J. Chem. Soc. (London) 1961, 5317

(17) O. Glemser u. W. Holznagel
Angew. Chem. 72, 918 (1960)

(18) W. Höltje
Diplomarbeit, Göttingen (1963)

(19) H. G. Wendlandt u. O. Glemser
Angew. Chem., internat. Edit. 3, 47 (1964)

(20) O. Glemser u. W. Höltje
Z. Naturforsch. 20b, 492 (1965)

(21) I. Aveston
Inorg. Chem. 3, 981 (1964)

(22) O. Glemser
Angew. Chem. 73, 785 (1961)

(23) Gmelins Handbuch d. anorg. Chem., Syst. Nr. 52
Chrom, Teil B, 8. Aufl. Weinheim/Bergstraße (1962)

(24) A. Bystrom u. K.-A. Wilhelmi
Acta chem. scand. 4, 1131 (1950)

(25) B. O. Loopstra u. P. Boldrini
Acta Cryst. 21, 158 (1966)

(26) G. Schwarzenbach u. J. Meier
J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 302 (1958)

(27) G. Schwarzenbach, G. Geier u. J. Littler
Helv. Chim. Acta 45, 2601 (1962)

(28) K. H. Tytko u. O. Glemser
Chimia (Aarau, Schweiz) 23, 494 (1969)

(29) K. H. Tytko u. O. Glemser
Z. Naturforsch. 26b, 659 (1971)

(30) K. F. Wissburn, D. M. Frency u. A. Patterson
Z. phys. Chem. 58, 693 (1954)

(31) P. Ruetschi
Z. phys. Chem. 5, 323 (1955)

(32) M. Eigen u. J. Schoen
Z. Elektrochem. 59, 483, 986 (1955)

(33) Y. Sasaki
Acta chem. scand. 15, 175 (1961)

(34) K. H. Tytko u. B. Schönfeld
Z. Naturforsch. 30b, 471 (1975)

(35) K. F. Jahr u. H. Witzmann
Z. anorg. allg. Chem. 208, 145 (1932)

(36) J. Fuchs
Z. Naturforsch. 28b, 389 (1973)

(37) Laurent
Ann. Chim. Phys. (3) 21, 59 (1847)

(38) E. F. Anton
J. prakt. Chem. (1) 8, 403 (1836)

(39) Lotz

J. prakt. Chem. 63, 209 (1854)

(40) Lotz

J. prakt. Chem. 83, 273 (1861)

(41) Marignac

C. R. 55, II, 288 (1862)

(42) Marignac

Ann. Chim. Phys. (3) 69, 41 (1863)

(43) Forcher

J. prakt. Chem. 86, 240 (1862)

(44) Lefort

Ann. Chim. Phys. 9, 96 (1876)

(45) Gibbs

Ann. Chem. J. 1, 218 (1897); 7, 236 (1886)

(46) G. v. Knorre

Ber. 19, 819 (1886)

(47) C. Gonzalez

J. prakt. Chem. (2) 36, 44 (1887)

(48) Junius

Z. anorg. Chem. 46, 445 (1903)

(49) E. F. Smith

J. Am. Chem. Soc. 44, 2027 (1922)

(50) G. Jander, D. Mojert u. Th. Aden

Z. anorg. Chem. 180, 133 (1929)

(51) Rosenheim u. Wolff

Z. anorg. Chem. 193, 52 (1930)

(52) Vallence
J. Chem. Soc. 1421 (1931)

(53) R. C. Wells
J. Am. Chem. Soc. 29, 115 (1907)

(54) Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., 8. Aufl.,
Wolfram (System-Nr. 54) Berlin (1933)

(55) G. v. Knorre
Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2362 (1885)

(56) R. Kubens
Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1952)

(57) O. Glemser u. W. Höltje
Z. Naturforsch. 20b, 398 (1965)

(58) O. Glemser u. K. H. Tytko
Z. Naturforsch. 24b, 648 (1969)

(59) J. Fuchs u. K. F. Jahr
Z. Naturforsch. 23b, 1380 (1968)

(60) E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller u. H. P. Stock
Z. Naturforsch. 26b, 365 (1971)

(61) H. Hartl, W. Freiwald, W. Schiller u. J. Fuchs
Z. Naturforsch. 26b, 364 (1971)

(62) J. Fuchs, H. Hartl u. W. Schiller
Angew. Chem. 85, 417 (1973)

(63) J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller u. U. Gerlach
Acta Cryst. B 32, 740 (1976)

(64) W. Schiller
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1973)

(65) R. Grase
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin
in Vorbereitung

(66) J. Fuchs u. R. Grase
Veröffentlichung, in Vorbereitung

(67) K. F. Jahr, J. Fuchs, P. Witte u. E.-P. Flindt
Chem. Ber. 98, 3588 (1965)

(68) W. Freiwald
Diplomarbeit, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1970)

(69) V. Cordis, K. H. Tytko u. O. Glemser
Z. Naturforsch. 30b, 834 (1975)

(70) I. Lindquist
Acta chem. scand. 4 I, 551 (1950)

(71) I. Lindquist
Acta Cryst. 5, 667 (1952)

(72) H. Lipscomb
Inorg. Chem. 4, 132 (1965)

(73) G. Weiss
Z. anorg. allg. Chem. 279, 368 (1969)

(74) R. Allmann
Acta Cryst. 27, 1393 (1971)

(75) H. d'Amour u. R. Allmann
Z. Kristallogr. 136, 23 (1972)

(76) H. d'Amour u. R. Allmann
Z. Kristallogr. 138, 5 (1973)

(77) Y. H. Tsay u. J. V. Silverston
Z. Kristallogr. 137, 256 (1973)

(78) H. T. Evans jr.
Acta Cryst. B 32, 1565 (1976)

(79) J. F. Keggin
Nature (London) 131, 908 (1933); 132, 351 (1933)

(80) J. F. Keggin
Proc. Roy. Soc. (London) A 144, 75 (1934)

(81) J. W. Illingworth u. J. F. Keggin
J. Chem. Soc. (London) 575 (1935)

(82) R. Singer u. H. Gross
Helv. Chem. Acta 17, 1076 (1934)

(83) Bradley and J. W. Illingworth
Proc. Roy. Soc. (London) 157, 113 (1936)

(84) J. W. Linnet
J. Chem. Soc. (London) 3796 (1961)

(85) H. d'Amour u. R. Allmann
Z. Kristallogr., im Druck

(86) H. d'Amour u. R. Allmann
noch unveröffentl.

(87) V. I. Spicyn, H.-J. Lunk, V. F. Cuvaev u.
J. D. Kolli
Z. anorg. Chem. 370, 191 (1969)

(88) M. T. Pope and G. M. Varga jr.
Chem. Communications, 653 (1966)

(89) G. Schott u. C. Harzdorf
Z. anorg. allg. Chem. 288, 15 (1956)

(90) H. A. Levy, P. A. Agron u. M. D. Danford
J. Chem. Phys. 30, 1486 (1959)

(91) K. Nishikawa, A. Kobayashi and Y. Sasaki
Bull. Chem. Soc. Jap. Vol. 48 (3) 889 (1975)

(92) J. Stahnke
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1974)

(93) F. Cheveau, M. Boyer u. B. le Meur
C. R. Acad. Sci. C 268, 479 (1969)

(94) H. T. Evans
J. Persp. Struct. Chem. IV, 1 (1971)

(95) G. Henning
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1968)

(96) G. Henning u. A. Hüllen
Z. Kristallogr. 130, 162 (1969)

(97) H. Bierbüße
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1971)

(98) R. Mattes, H. Bierbüße u. J. Fuchs
Z. anorg. allg. Chem. 385, 230 (1971)

(99) H. T. Evans
J. Am. Chem. Soc. 90, 3275 (1968)

(100) A. Perloff
Inorg. Chem. 9, 2228 (1970)

(101) H. P. Stock
Z. Naturforsch. 20b, 933 (1965)

(102) I. Lindquist
Ark. Kemi 5, 247 (1953)

(103) I. Lindquist u. B. Aronsson
Ark. Kemi 7, 49 (1955)

(104) H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl
J. Am. Chem. Soc. 94, 8603 (1972)

(105) H. R. Allcock, E. C. Bissell and E. T. Shawl
Inorg. Chem. 12, 2963 (1973)

(106) K. F. Jahr u. J. Fuchs
Chem. Ber. 96, 2457 (1963)

(107) J. Fuchs, K. F. Jahr u. A. Nebelung
Chem. Ber. 100, 2415 (1967)

(108) J. Fuchs u. K. F. Jahr
Z. Naturforsch. 23b, 1380 (1968)

(109) K. F. Jahr, J. Fuchs u. R. Oberhauser
Chem. Ber. 101, 477 (1968)

(110) R. Oberhauser
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1967)

(111) K. F. Jahr u. J. Fuchs
Z. Naturforsch. 14b, 470 (1959)

(112) K. F. Jahr u. J. Fuchs
Z. anal. Chem.176, 269 (1960)

(113) G. Jander u. D. Ertl
J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 139 (1956); 14, 77 (1960)

(114) A. Clays
Anal. Chim. Acta 17, 360 (1957)

(115) C. Scheibler
J. prakt. Chem. 83, 273 (1861)

(116) V. I. Spitzin
Z. anal. Chem. 75, 433 (1928)

(117) P. Raff u. W. Brotz
Z. anal. Chem. 133, 241 (1951)

(118) W. Geilmann u. W. Gehbauer
Z. anal. Chem. 139, 161 (1953)

(119) K. Sporek u. A. F. Williams
Analyst 80, 347 (1955)

(120) G. O. Müller
Praktikum d. quant. chem. Analyse
S. Hirzel Verlag, Leipzig

(121) G. Jander u. D. Mojert
Z. anorg. allg. Chem. 175, 270 (1928)

(122) G. Schwarzenbach u. J. Meier
Helv. Chim. Acta 40, 907 (1957)

(123) K. H. Tytko u. O. Glemser
Z. Naturforsch. 25b, 429 (1970)

(124) A. Hüllen
Naturwissenschaften 51, 508 (1964)

(125) A. Hüllen
Ber. d. Bunsengesellschaft, 598 (1966)

(126) S. V. Borisov, R. F. Klevtsova and N. V. Below
Kristallographia 13, 980 (1968);
Soviet Physics Cryst. 13, 852 (1969)

(127) P. Scharner
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1965)

(128) K. F. Jahr u. E. Lother
Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1127 (1938)

(129) K. F. Jahr
Naturwiss. 29, 528 (1941)

(130) E. Birkholz
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1969)

(131) J. S. Anderson
Nature (London) 140, 850 (1937)

(132) H. T. Evans jr.
J. Am. Min. 32, 687 (1947)

(133) H. T. Evans jr.
J. Am. Chem. Soc. 70, 1291 (1948)

(134) U. C. Agarwala
Doc. Diss., Boston University (1960)

(135) K. Eriks, N. F. Yannoni, U. C. Agarwala,
V. E. Simmons and L. C. W. Baker
Acta Cryst. 13, 1139 (1960)

(136) E.-P. Flindt u. Wallner
unveröff., Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1968)

(137) E.-P. Flindt
Diplomarbeit, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1974)

(138) P. Witte
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1964)

(139) K. F. Jahr, J. Fuchs u. P. Witte
Angew. Chem. 76, 13 (1964)

(140) F. Neu, M.-J. Schwing-Weill
Bull. Soc. Chim. France 4821 (1968)

(141) E. Birkholz
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1969)

(142) E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller, H.-P. Stock
Z. Naturforsch. 26b, 365 (1971)

(143) W. Schiller
Diplomarbeit, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1969)

(144) K. Yamanura and Y. Sasaki
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 18, 648 (1973)

(145) L. C. W. Baker and J. S. Figgis
J. Am. Chem. Soc., 92, 3794 (1970)

(146) G. Johansson
Arkiv Kemi, 20, 321 (1963)

(147) Int. Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham, Vol. III (1962)

(148) M. M. Boyer, B. le Meur et M. G. Chaudron
c. R. Acad. Sc. Paris, t. 281 (21. 7. 1975)
Série C-59

(149) K. Nishikawa, A. Kabayashi and Y. Sasaki
Bull. Chem. Soc. Jap. Vol. 48 (11), 3152 (1975)

(150) J. R. Rea and E. Kostiner
J. Solid State Chem. 7, 17 (1973)

(151) H. Funk u. G. Mohaupt
Z. anorg. allg. Chem. 315, 204 (1962)

(152) R. H. Cundiff u. P. C. Markunas
Analytic.Chem. 28, 792 (1956)

(153) Harlow
Analytic. Chem. 34, 1487 (1962)

(154) Harlow, Wyld
Analytic. Chem. 34, 172 (1962)

(155) Int. Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, Bermingham, Vol. II, 300 (1959)

(156) F. Korte
Methodicum chimicum, Stuttgart, Thieme Verlag-
New York Acad. Press. - London (1973)

(157) Int. Tables for X-Ray Crystallography

Kynoch Press, Birmingham, Vol. I (1952)

(158) G. Ruban
AED 5 und AED 8-Programm zur Herstellung von Eingabelochstreifen (unveröffentlicht)

(159) G. Ruban
ALS-Programm zur Auswertung von Ausgabelochstreifen (unveröffentlicht)

(160) G. H. Stout and L. H. Jensen
X-Ray Structure Determination
Collier-Macmillan Limited/ London (1968)

(161) M. J. Buerger
Vector Space, J. Wiley and Son, New York (1959)

(162) E. Hellner
Z. Kristallogr. 108, 64 (1957)

(163) A. L. Patterson
Physic. Rev. 46, 372 (1934)

(164) A. L. Patterson
Z. Kristallogr., Abt. A90, 517 (1935)

(165) F. Raaz
Röntgenkristallographie
Walter de Gruyter, Berlin, New York (1975)

(166) M. J. Buerger
Crystal-structure Analysis,
John Wiley and Son, New York (1967)

(167) C. C. Darwin
Phil. Mag., 27, 315, 675 (1914)

(168) P. P. Ewald
Ann. Phys., Leipzig, 54, 519, 557 (1917)

(169) W. H. Zachariasen
Theory of X-Ray Diffraction by Crystals,
89 - 176 Wiley, New York (1945)

(170) I. J. de Marco and R. J. Weiss
Acta Cryst. 15, 1125 (1962)

(171) P. J. Becker, P. Coppens
Acta Cryst. A30, 129 (1974)

(172) W. H. Zachariasen
Acta Cryst. 23, 558 (1967)

(173) Siemens (Hrsg.)
Automatisches Einkristalldiffraktometer
nach W. Hoppe (1969)

(174) L. E. Alexander and G. S. Smith
Acta Cryst. 15, 983

(175) X-Ray 63, Programm Systems for X-Ray Crystallography, the Depts. of Chem. at the Univers. Washington, Seattle and Maryland (1965)

(176) X-Ray 67, Programm Systems for X-Ray Crystallography, Comp. Sience Center Univers. of Maryland (1967)

(177) X-Ray 72, Programm Systems for X-Ray Crystallography, Comp. Sience Center Univers. of Maryland (1972)

(178) C. K. Johnson
Programm "ORTEP", Oak Ridge National Laboratory
Oak Ridge, Tennessee (1965)

(179) D. T. Cromer and J. T. Waber
Acta Cryst. 18, 104 (1965)

(180) H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea and
S. Skillmann
Acta Cryst. 17, 1040 (1964)

(181) D. T. Cromer
Acta Cryst. 18, 17 (1965)

(182) C. H. Dauben and D. H. Templeton
Acta Cryst. 8, 841, 842 (1955)

(183) C. H. Dauben and D. H. Templeton
Int. Tables for X-Ray Cryst. Vol. III,
S. 216 (1962)

(184) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy
Rechenprogramm "ORFFE";
Oak Ridge, Tennessee (1964)

(185) D. W. J. Cruickshank
Acta Cryst. 9, 754, 757 (1956)

(186) D. W. J. Cruickshank
Acta Cryst. 14, 896 (1961)

(187) V. Shomaker u. K. N. Trueblood
Acta Cryst. B. 24, 63 (1968)

(188) C. Scheringer
Acta Cryst. A28, 512 (1972)

(189) C. Scheringer
Programm "AKW" (unveröffentlicht)

(190) J. W. Linnet
J. Chem. Soc. (London), 3796 (1961)

(191) D. L. Kepert
Inorg. Chem. 1556, 8, II (1969)

(192) C. M. Flynn jr. and G. D. Stucky

Inorg. Chem. 8, 332, 335 (1969)

(193) J. Iball, J. N. Low and T. J. R. Weakley
J. Chem. Soc. 96, 2021 (1974)

(194) H. d'Amour
Acta Cryst. B 32, 729 (1976)

(195) B. Dawson
Acta Cryst. 6, 113 (1953)

(196) T. J. R. Weakley and H. T. Evans jun.
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 95, 139 (1973)

(197) K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo and S. Iwai
Acta Cryst. B 31, 1200 (1975)

(198) H. T. Evans
J. Inorg. Chem. 5, 967 (1966)

(199) J. R. Rea and E. Kostiner
J. Solid State Chem. 7, 17 (1973)

(200) K. Nishikawa, A. Kobayashi and Y. Sasaki
Bull. Chem. Soc. Japan 48 (11), 3152 (1975)

(201) G. Anderson
Acta Chem. Scand. 7, 154 (1953)

(202) B. Krebs
Acta Cryst. B 28, 2222 (1972)

(203) L. A. Bursill
Acta Cryst. A 29, 28 (1973)

(204) L. E. Orgel
Faraday Soc. Disc. 26, 138 (1958)

(205) Dunitz and L. E. Orgel
Advances Inorg. Chem. Radiochem. 2, 45 (1960)

(206) H. D. Megaw
Acta Cryst. B 24, 149 (1968)

(207) L. Pauling
The Nature of the Chemical Bond 2nd. ed.
Oxford University Press (1940)

(208) R. W. Shannon and C. T. Prewitt
Acta Cryst. B 25, 925 (1969)

(209) R. W. Shannon and C. T. Prewitt
Acta Cryst. B 26, 1046 (1970)

(210) R. C. Weast
Handbook of Chemistry, CRC,
Cleveland Ohio (1970)

(211) L. Pauling
J. Am. Chem. Soc. 51, 1010 (1929)

(212) F. A. Cotton and R. W. Wing
Inorg. Chem. Vol. 4, 6, 867 (1965)

(213) G. Donnay u. R. Allmann
Am. Mineralogist 55, 1003 (1970)

(214) I. D. Brown and R. D. Shannon
Acta Cryst. A 29, 266 (1973)

(215) F. A. Schröder
Acta Cryst. B 31, 2294 (1975)

(216) I. Böschen
Dissertation, Mathem.-Naturw. Fak.
Univ. Kiel (1974)

(217) L. Pauling
J. Am. Chem. Soc. 69, 542 (1947)

(218) R. Allmann
Vortrag, Berlin (1974)

(219) D. W. J. Cruickshank
unveröffentlicht

(220) I. D. Brown and K. K. Wu
private communication, s. (215)

(221) B. Krebs
Acta Cryst. B 28, 2222 (1972)

(222) W. C. Hamilton
Acta Cryst. 18, 502 (1965)

(223) H. Beyer u. W. Walter
Lehrbuch d. org. Chemie
S. Hirzel Verlag Stuttgart (1973)

(224) S. N. Vinogradov and R. H. Linnell
Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold Comp.,
New York, XI, 319 (1971)

(225) A. Bondi
J. Phys. Chem. 68, 441 (1964)

(226) Ferguson and Islam
J. Chem. Soc. (B), 593 (1966)

(227) D. J. Sutor
J. Chem. Soc. 1105 (1963)

(228) Krimm, Kurowa and Rebane
Academic Press, New York, Vol. 2, 439 (1967)

(229) H. Pritzkow
Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1971)

(230) H. Pritzkow u. H. Hartl

Acta Cryst. B 29, 1777 (1973)

(231) U. Gerlach

Dissertation, Anorg. Chem. Inst. FU Berlin (1975)

(232) R. Mattes

Habilitationsschrift, Univ. Münster (1970)

Zusätzliche Übersichtsliteratur:

(233) H. T. Evans jr.

Persp. of Structural Chemistry IV, 1 (1971)

(234) T. J. R. Weakley

Am. Structure and Bonding 18, 131 (1974)

(235) L. P. Kazanskii, E. A. Torchenkova and

V. I. Spitsyn

Russ. Chem. Rev. 43, 525 (1974)

(236) A. F. Wells

Structural Inorganic Chemistry, 4. ed. (1975)

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Meinem sehr verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. J. Fuchs, danke ich herzlich für die Anregungen und Unterstützung bei dieser Arbeit. Sein großes Interesse und seine ständige Diskussionsbereitschaft haben bei der Durchführung der Arbeit sehr geholfen.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor Dr. H. Hartl, dessen Anleitung und stete Hilfsbereitschaft maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt weiterhin allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie für die Bereitschaft, mit der sie mir bei der Ausführung meiner Arbeiten behilflich waren. Insbesondere bedanke ich mich bei den Angehörigen des Instituts für Kristallographie für die Überlassung von Rechenprogrammen und des Diffraktometers zu ausgedehnten Messungen.

Lebensdaten

Geburt: 14. 11. 1940 in Berlin

Eltern: Dr. Heinz Freiwald, Diplom-Chemiker

Frida Freiwald, Lehrerin

Schulen: 1945 - 1951 Volksschule Weil am Rhein

1951 - März 1960 Hans-Thoma-Gymnasium Lörrach

März 1960 Abitur

Studium: Apr. 1960 - Sept. 1962 Universität Freiburg

Okt. 1962 - Febr. 1967 Universität München

In diesem Zeitraum auch Ausbildung an der Chemieschule Dr. Elhardt in München zum Chemotechniker: Prüfung Okt. 1966

Febr. 1967 Vordiplom

Apr. 1967 - Febr. 1970 F. U. Berlin

Jul. 1969 Hauptdiplom

Sept. 1969 - Febr. 1970 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. J. Fuchs

Seit Febr. 1970 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

F. Höpfner - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 - 3138198